

Univerzita Karlova

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Fyzikální chemie



Bc. Jan Kožíšek

Sledování reakcí na povrchu plasmonických nanočástic pomocí povrchem-zesílené Ramanovy spektroskopie

Monitoring of surface reactions on plasmon nanoparticles by surface-enhanced
Raman spectroscopy

Diplomová práce

Vedoucí práce: RNDr. Ivana Šloufová, Ph.D.

Školitel-konzultant: RNDr. Jiří Zedník, Ph.D.
prof. RNDr. Blanka Vlčková, CSc.

Praha, 2021

Abstrakt

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na nalezení podmínek vhodných pro studium povrchových reakcí, především Suzukiho-Miyaurovu cross-coupling reakce (SMCR), pomocí metody povrchem-zesíleného Ramanova rozptylu (SERS).

První část práce se zabývá na optimalizaci podmínek jednotlivých reakcí pomocí klasické syntetické Schlenkovy techniky. Tradiční, publikované, podmínky pro SMCR byly v průběhu práce postupně upravovány tak, aby bylo možno reakce provádět ve vodných prostředích a při laboratorní teplotě, tj. za podmínek vhodných pro SERS spektroskopii. Jako katalyzátory byly vyzkoušeny: (i) PEPPSI – tradiční katalyzátor pro SMCR; (ii) palladnaté ionty; (iii) Pd koloidy; (iv) bimetalické koloidy Pd a plasmonického kovu (Ag, Au) ve formě jádro-obal (core-shell) i slité (alloy); (v) Ag a Au koloidy s přísadkou palladnaté sole či *N*-heterocyklických karbenů (NHC-katalyzátorů). Jako substráty byly jednak využity látky s funkčními skupinami s vysokou afinitou k povrchům kovových nanočástic (NP), jednak substráty bez těchto kotvících funkčních skupin, u kterých lze předpokládat, i že budou do SMCR reakce přistupovat z roztoku.

V druhé části diplomové práce byly vybrané reakční směsi pro SMCR studovány pomocí květ uzavíratelných septem a současně byl průběh reakce monitorován SERS spektroskopii. Jako nejvhodnější kombinace katalyzátoru a SERS aktivního substrátu byla v první části diplomové práce vybrána směs Ag koloidu s přísadkou Pd^{2+} iontů. V měřených reakčních směsích byly (i) oba substráty kotveny přímo na povrch NP pomocí thiolové (SH) skupiny (4-bromothiofenol a 4-merkaptofenylboronová kyselina), (ii) pomocí SH skupiny kotven pouze jeden reaktant (4-bromothiofenol) a druhý přistupoval z roztoku (fenylboronová kyselina), (iii) pomocí CN skupiny chemisorbován 4-jodbenzonitril a z roztoku přistupovala fenylboronová či 4-(methylthio)fenylboronová kyselina. Poslední z uvedených reakčních směsí se ukázala jako nejvhodnější. Takto optimalizovaná reakční směs měla největší stupně konverze s kratšími reakčními časy a výsledný biaryl byl detekován pomocí SERS spektroskopie na povrchu Ag NP.

Klíčová slova: vibrační spektroskopie, Ramanův rozptyl, povrchem-zesílený Ramanův rozptyl, SERS, nanočástice, plasmonické nanočástice, Suzukiho-Miyaurova cross-coupling reakce, fenylboronová kyselina

Abstract

The presented diploma thesis is focused on finding conditions suitable for the study of surface reactions, especially Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction (SMCR), by the surface-enhanced Raman scattering (SERS) method.

The first part of the work deals with the optimization of the conditions of individual reactions using the classical synthetic Schlenk technique. Traditional, published, conditions for SMCR were gradually modified during the work so that the reactions could be performed in aqueous media and at room temperature, i.e., under conditions suitable for SERS spectroscopy. The following catalysts were tested: (i) PEPPSI – the traditional SMCR catalyst; (ii) palladium ions; (iii) Pd colloids; (iv) bimetallic colloids of Pd and plasmonic metal (Ag, Au) in the form of core-shell and alloy; (v) Ag and Au colloids with additions of palladium salt or *N*-heterocyclic carbenes (NHC-catalysts). Two groups of substrates were used: substrates with functional groups with high affinity for the surfaces of metal nanoparticles (NPs) and substrates without these anchoring functional groups. Substrates without the anchoring functional groups can be expected to enter the SMCR reaction from solution.

In the second part of this diploma thesis selected reaction mixtures for SMCR were performed in septum closable cuvettes. The course of the reactions was monitored by SERS spectroscopy. In the first part of the diploma thesis a mixture of Ag colloid with the addition of Pd²⁺ ions has been chosen as the most suitable combination of catalyst and SERS active substrate. The measured reaction mixtures were divided into three groups: (i) both substrates were anchored directly to the NP surface using the SH group (4-bromothiophenol and 4-mercaptophenylboronic acid), (ii) only one reactant (4-bromothiophenol) was anchored using the SH group and the other approached from solution (phenylboronic acid), (iii) 4-iodobenzonitrile was anchored by the CN group and phenylboronic or 4-(methylthio)phenylboronic acid was added from the solution. The last group of these reaction mixtures proved to be the most suitable. These reaction mixtures had the highest conversion rates with shorter reaction times. The resulting biaryl was detected by SERS spectroscopy on the Ag NP surface.

Keywords: vibrational spectroscopy, Raman scattering, surface-enhanced Raman scattering, SERS, nanoparticles, plasmonic nanoparticles, Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction, phenylboronic acid

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval/a samostatně a že jsem uvedl/a všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 14.6.2021

Podpis

Poděkování

Rád bych poděkoval své školitelce RNDr. Ivaně Šloufové, Ph.D. za trpělivost a cenné rady při vedení této práce. Dále bych chtěl poděkovat RNDr. Jiřímu Zedníkovi, Ph.D. za jeho odborné konzultace a cenné rady v oblasti přípravy a optimalizace prováděných reakcí a možnosti analýz reakcí pomocí plynové chromatografie a NMR charakterizaci vybraných látek. Mgr. Jaroslavu Vackovi za teoretické výpočty spekter. Poděkování také náleží prof. RNDr. Blance Vlčkové, CSc. za cenné rady a pomoc při analýze a interpretaci spekter. Jiřině Hromádkové a RNDr. Veronice Gajdošové za TEM měření koloidních systémů. Na závěr patří poděkování i mé rodině za podporu při studiu.

Obsah

1	Seznam použitých zkratk.....	1
2	Úvod	2
3	Teoretická část	3
3.1	Palladiem katalyzované reakce	3
3.2	Suzukiho-Miyaurova cross-coupling reakce.....	4
3.2.1	Vedlejší reakce k Suzukiho-Miyaurovým cross-coupling reakcím.....	6
3.2.2	Katalýza na nanočásticích	7
3.3	Nanočástice kovů	8
3.3.1	Fyzikální a chemické vlastnosti nanočástic	11
3.4	Povrchem-zesílená Ramanova spektroskopie.....	13
3.4.1	Mechanismy povrchem-zesílené Ramanovy spektroskopie	14
4	Cíle práce.....	17
5	Experimentální část.....	18
5.1	Chemikálie a nádobí.....	18
5.1.1	Chemikálie	18
5.1.2	Chemické nádobí.....	19
5.2	Testovací Suzukiho-Miyarovy cross-coupling reakce.....	19
5.3	Příprava koloidů	20
5.3.1	Příprava stříbrného koloidu AgBH.....	20
5.3.2	Příprava zlatého koloidu Au NP.....	20
5.3.3	Příprava palladiového koloidu.....	21
5.3.4	Příprava stříbrného koloidu AgNH	22
5.3.5	Příprava bimetalických koloidů typu „core-shell“	23
	Příprava bimetalických koloidů typu „alloy“	25
5.4	Příprava vzorků pro analýzu a charakterizaci pomocí fyzikálně-chemických metod.....	26
5.4.1	Příprava systémů pro SERS monitorování Suzukiho-Miyaurových C-C reakcí	26
5.4.2	Příprava pevných vzorků pro měření Ramanova rozptylu	27
5.4.3	Příprava vzorků pro UV/vis měření	27
5.4.4	Příprava vzorků pro analýzu pomocí plynové chromatografie	27
5.4.5	Příprava vzorků pro transmisní elektronovou mikroskopii	28
5.5	Instrumentace	28
5.5.1	SE(R)RS spektroskopie.....	28
5.5.2	Absorpční spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti	28
5.5.3	Plynová chromatografie	28
5.5.4	Transmisní elektronová mikroskopie	29

5.6	Zpracování a vyhodnocení spekter	29
6	Výsledky a diskuse.....	30
6.1	Optimalizace reakčních podmínek cross-couplingových reakcí.....	30
6.1.1	Systémy bez nanočástic – vliv reakčních podmínek.....	30
6.1.2	Použití nanočástic s obsahem Pd jako katalyzátoru	32
6.1.3	Vliv stárnutí NP na C-C reakce a příspěvek bočních reakcí	35
6.1.4	Použití Au a Ag nanočástic s přidavkem Pd ²⁺ sole pro SMCR.....	36
6.2	Sledování Suzukiho-Miyaurovy C-C reakce pomocí SERS spektroskopie.....	37
6.2.1	Modelové sloučeniny	38
6.2.2	Reakce MPBA na Ag NP.....	48
6.2.3	Sledování Suzukiho-Miyaurovy reakce pomocí SERS spektroskopie	52
7	Závěr.....	67
8	Literatura.....	69
9	Přílohy	76

1 Seznam použitých zkratek

Ar	aryl
BF	bifenylyl
BF-CN	[1,1'-bifenylyl]-4-karbonitril
BFDT	[1,1'-bifenylyl]-4,4'-dithiol
BFT	[1,1'-bifenylyl]-4-thiol
BTP	4-bromothiofenol
EM	elektromagnetický
EtOH	ethanol
GC	plynová chromatografie
GC-FID	plynová chromatografie s plameno-ionizačním detektorem
IBN	4-jodbenzonitril
IČ	infračervená
LSPR	lokalizovaná povrchová plasmonová rezonance
LT	laboratorní teplota
MeOH	methanol
MeS-BF-CN	4'-(methylsulfanyl)-[1,1'-bifenylyl]-4-karbonitril
MPBA	4-merkaptofenylboronová kyselina
MR	molekulární rezonance
MTPBA	4-(methylthio)fenylboronová kyselina
NHC-katalyzátory	N-heterocyklické karbenové katalyzátory
NMR	spektroskopie nukleární magnetické rezonance
NP	nanočástice
PBA	fenylboronová kyselina
PdNP	palladiové nanočástice
PEPPSI	PEPPSI-iPr katalyzátor
PhI	jodbenzen
PIAN	4-jodanilin
PIAnisol	4-jodanisol
PPh ₃	trifenylofosfin
PNP	plasmonické nanočástice
RS	reakční směs
SERS	povrchem zesílená Ramanova spektroskopie
SMCR	Suzuki-Miyaurova cross-coupling reakce
SPE	povrchová plasmonová extinkce
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
THF	tetrahydrofuran
TLC	tenkovrstvá chromatografie
TP	thiofenol (benzenthiool)
UV/vis	spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti

2 Úvod

Suzukiho-Miyaurova cross-coupling reakce (SMCR)^{1,2} je jedna z nejdůležitějších palladiem katalyzovaných reakcí používaných v moderní chemii k tvorbě především biarylových derivátů.

V posledních letech se objevují práce, ve kterých byly tyto reakce studovány na monometalických (palladiových) i bimetalických nanočásticových systémech. Předpokládá se, že dochází k zesílení katalytického účinku na atomech palladia, které jsou součástí nanočástic a kterým jsou dodávány elektrony z plasmonických kovů při osvětlení vlnovou délkou blízkou extinkčnímu maximu daného systému. Výhodou použití těchto heterogenních nanočásticových systémů oproti klasickým homogenním katalyzátorům, jako jsou palladnaté sole či organopalladnaté komplexy, je i možnost snazší separace katalyzátoru z těchto systémů.

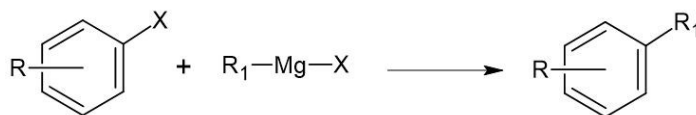
Mechanismus SMCR je stále pouze předpokládáný a pro jeho objasnění, tj. pro určení jednotlivých reakčních kroků, je využívána celá řada pokročilých metod. Kromě klasických analytických technik (plynová chromatografie, NMR spektroskopie, infračervená spektroskopie) se jako perspektivní možnost jeví využití spektroskopie povrchem-zesíleného Ramanova rozptylu (surface-enhanced Raman scattering, SERS)³. Pro účely SERS spektroskopie je nutno vytvořit systém obsahující nanostruktury SERS aktivního kovu (nejlépe Ag s Pd) a použít takové substráty, aby SMCR vznikl produkt, který bude adsorbován na povrchu nanostruktur.

3 Teoretická část

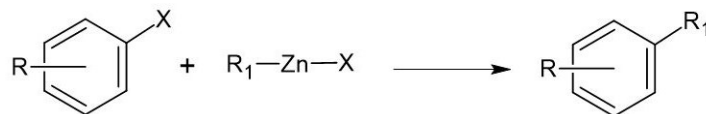
3.1 Palladiem katalyzované reakce

Přechodnými kovy katalyzovaná tvorba C-C vazby přitahuje pozornost odborné veřejnosti několik posledních desetiletí. V roce 2010 byla udělena Nobelova cena R. F. Heckovi, E. Negishimu a A. Suzukimu za chemii palladiem katalyzovaných C-C cross-couplingových reakcí. Skupina těchto reakcí je však mnohem širší. Tyto reakce a řada jiných se staly nedílnou součástí moderní chemie a otevírají nové syntetické cesty k jinak obtížně přístupným derivátům. Katalyzátory odvozené od palladia jsou v cross-couplingových reakcích vždy preferovány. Moderní chemie však nabízí náhradu poměrně drahých palladiových komplexů deriváty jiných přechodných kovů. Následující schémata představují stručný přehled vybraných nejdůležitějších palladiem katalyzovaných reakcí:^{2,4-7}

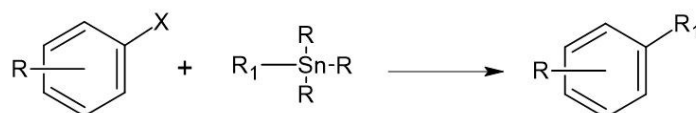
- **Kumada** – reakce Grignardových sloučenin s arylhalogenidy⁸



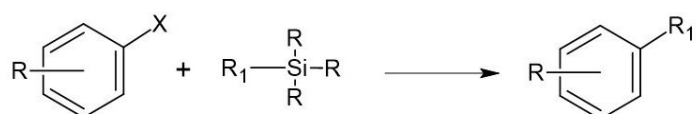
- **Negishi** – reakce organozinečnatých sloučenin s arylhalogenidy⁹



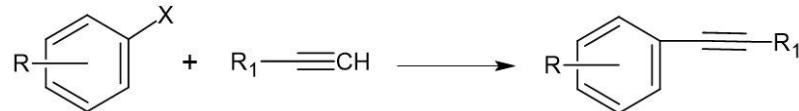
- **Stille** – reakce stannanů s arylhalogenidy¹⁰



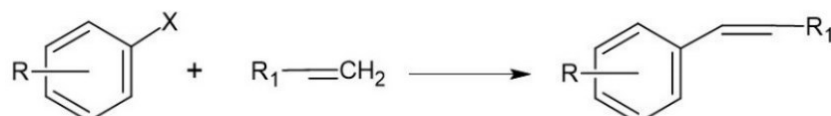
- **Hiyama** – reakce organokřemičitých sloučenin s arylhalogenidy¹¹



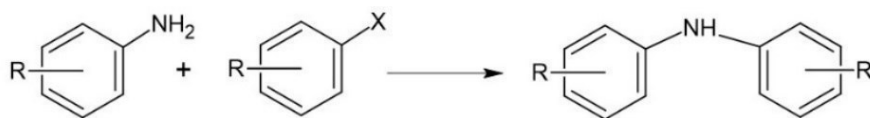
- **Sonogashira** – reakce terminálních alkynů s arylhalogenidy¹²



- **Heck** – reakce terminálních alkenů s arylhalogenidy¹³



- **Buchwald-Hartwig** – reakce arylhalogenidu s aminoderiváty, nebo s hydroxyderiváty^{14,15}

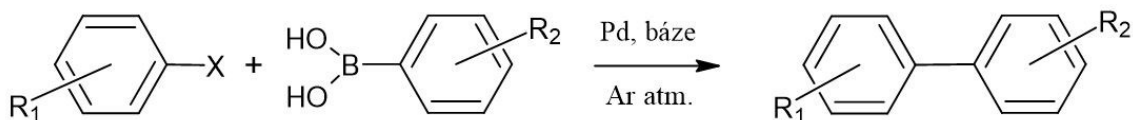


- *Suzuki-Miyaura* – reakce organoboronových kyselin s arylhalogenidy, viz kapitola 3.2¹⁶

3.2 Suzukiho-Miyaurova cross-couplingová reakce

Suzukiho-Miyaurova cross-coupling reakce (SMCR) je jedna z mnoha reakcí uplatňující se při syntéze složitějších organických molekul a speciálních chemikálií. Reakce byla objevena v roce 1979 A. Suzukim a N. Miyauro. ¹⁷ Jedná se o palladiem katalyzovanou cross-coupling reakci, kde reaguje nukleofil (arylhalogenid) s elektrofilem (arylboronovou kyselinou nebo boronátem) za přítomnosti báze. ¹⁷ SMCR se nejvíce využívá pro sp^2 hybridizaci uhlíkového aktivního centra, a tedy tvorbu C-C vazeb. ^{2,6,18}

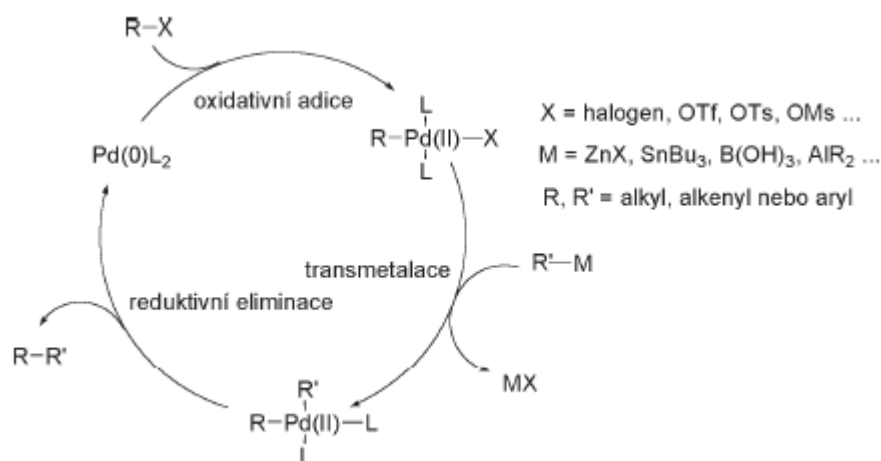
V případě SMCR spolu reagují arylhalogenid (Ar^1-X) a arylderiváty nebo estery boronové kyseliny ($Ar^2-B(OH)_2$), za tvorby biarylových sloučenin (Ar^1-Ar^2), viz obrázek 1:



Obrázek 1: Schéma Suzukiho-Miyaurovy cross-coupling reakce mezi arylhalogenidem a arylboronovou kyselinou.

Mechanismus palladiem katalyzovaných reakcí se obecně skládá ze tří obecných reakčních kroků, viz obrázek 2:

- oxidativní adice – adice arylhalogenidu (Ar^1-X) na katalyzátor
- transmetalace – adice arylboronové kyseliny ($Ar^2-B(OH)_2$) na katalyzátor a odstoupení halogenu a boranové skupiny
- reduktivní eliminace – spojení arylových zbytků za vzniku biarylu (Ar^1-Ar^2) a regenerace katalytického centra.



Obrázek 2: Základní schéma mechanismu palladiem katalyzovaných reakcí.⁶

Protože jsou tyto reakce vysoce citlivé na přítomnost kyslíku v reakční směsi, je nutno je provádět pod ochrannou atmosférou. Obecně mohou být couplingové reakce katalyzovány nejen různými komplexy palladia, např. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (kde PPh_3 je trifenylfosfin), ale i dalšími přechodnými kovy (Co, Ni, Rh, Ru)². Pokud se na reaktantech nacházejí různé funkční skupiny, je typicky preferováno palladium vzhledem k jeho toleranci různých dalších skupin při reakci. Často je do reakční směsi přidáván rovněž fosfinový ligand (PR_3 , R – alkyl/aryl) pro výrazné ovlivnění aktivity katalytického centra pomocí ligandů, pokud již ligandy nejsou součástí komplexu. Kromě standardního PPh_3 se využívají i jiné elektronově bohaté nebo stericky výrazné fosfiny nebo také *N*-heterocyklické karbeny (NHC-katalyzátory).^{19,20} Ještě výhodnější je použití stabilních solí/komplexů Pd^{2+} , ze kterých redukcí přebytkem fosfinu vzniká aktivní katalytické centrum Pd^0 . Volba druhu ligandu ovlivňuje jednak výtěžky reakcí, jednak řídí selektivitu reakce. Lze využít i bezligandový katalyzátor (PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, Pd/C nebo nanočástice Pd), kterým se v literatuře označuje systém bez fosfinových ligandů.^{21,22} Tyto katalytické systémy bez ligandů jsou méně stabilní než systémy s přidanými ligandy a dochází tak k snazší ztrátě katalytických center vznikem palladiové černě. Katalytické centrum mohou rovněž ovlivňovat různé funkční skupiny na substrátech obsahující především atomy dusíku. Jedná se především o aminoskupiny či heterocyklické sloučeniny dusíku (deriváty pyridinu), které brání zániku katalytických center. Ostatní heteroatomy mají menší schopnost stabilizovat katalytické centrum, a následně dochází k jeho ztrátě.²²

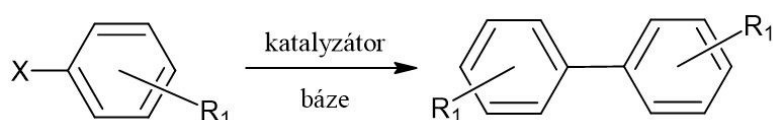
Rychlost a rozsah reakce můžeme ovlivnit volbou výchozího arylhalogenidu. Reaktivita klesá v pořadí substituentů: $\text{Ar-I} > \text{Ar-Br} > \text{Ar-Cl}$, přičemž Ar-F nereagují. Platí tedy, že nejdostupnější a nejlevnější chlorové deriváty jsou zároveň i těmi nejméně reaktivními.

Celková reakční rychlost rovněž závisí nejen na rozpustnosti arylhalogenidu v daném prostředí, ale i ostatních složek včetně rozpouštědla.^{22,23} V důsledku relativně vysoké polaritry arylboronových kyselin lze reakce provádět ve směsích organických rozpouštědel s vodou, nebo přímo ve vodném prostředí.²⁴ V případě reakcí prováděných ve vodných prostředích je výhodnější reakce provádět za vyšších teplot (80-100 °C), neboť poté jsou výtěžky reakcí relativně vysoké (vyšší než 90%) s kratším reakčním časem.²²

3.2.1 Vedlejší reakce k Suzukiho-Miyaurovým cross-coupling reakcím

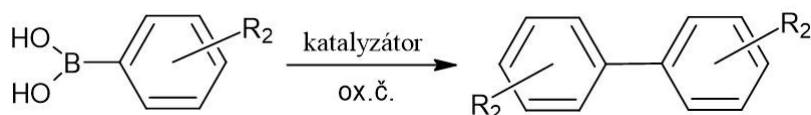
SMCR neprobíhají přímočaře. Jsou provázeny řadou vedlejších (bočních) reakcí. Primárně se jedná o Ullmannovu reakci²⁵ a homocoupling arylboronové kyseliny²⁶. Případné další vedlejší reakce se odvíjí od přítomnosti dalších funkčních skupin substrátů. V přítomnosti aminoskupiny tak například může probíhat souběžně Buchwaldova-Hartwigova^{14,15} reakce, viz schéma v kapitole 3.1.-Palladiové reakce.

Ullmannova reakce je spojení dvou arylhalogenidů za vzniku příslušného biarylu. Reakce byla objevena F. Ullmannem v roce 1901²⁷, kdy byl použit měděný prášek jako katalyzátor. Ullmannova reakce probíhá nejen v přítomnosti mědi, ale v přítomnosti různých dalších přechodných kovů, jako jsou například stříbro, či palladium. Ullmannova reakce je zobrazena na následujícím obrázku:



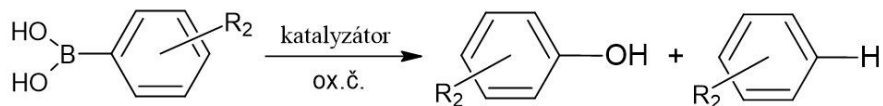
Obrázek 3: Schéma Ullmannovy reakce.

Homocoupling arylboronové kyseliny²⁶ probíhá za přítomnosti oxidačního činidla (ox.č.), nejčastěji molekuly kyslíku (O₂) při nedostatečném odplynění, nebo pokud je v reakční směsi přítomno jiné oxidační činidlo, viz následující obrázku:



Obrázek 4: Schéma homocouplingu arylboronové kyseliny.

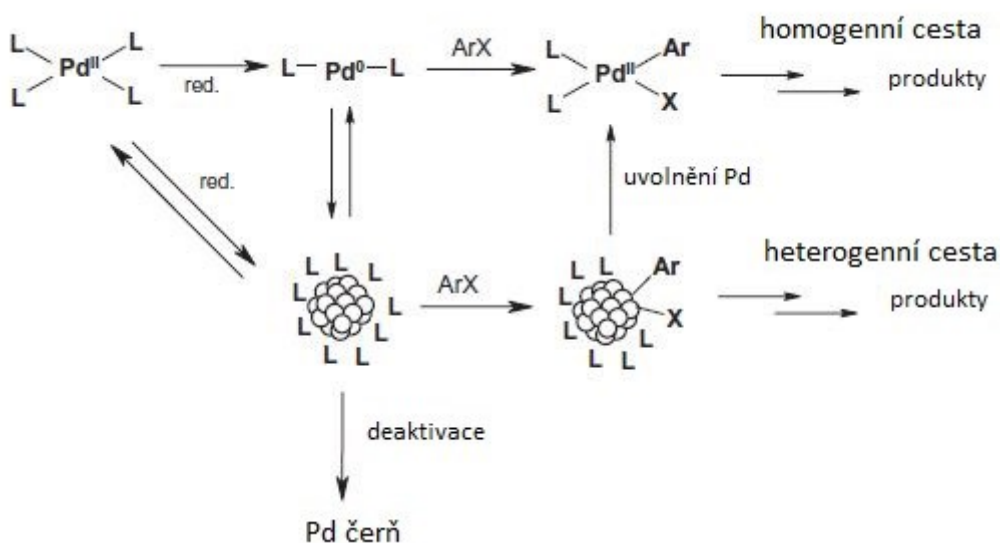
Nežádoucí boční reakcí je rovněž protodeboronace arylboronové kyseliny^{28,29} probíhající jako substituce boronové skupiny hydroxylovou skupinou (-OH) nebo vodíkem (-H), obrázek 5:



Obrázek 5: Protodeboronace arylboronových kyselin.

3.2.2 Katalýza na nanočásticích

Kromě klasické homogenní katalýzy, tedy katalýzy s použitím komplexů přechodných kovů, můžeme použít katalyzátor zakotvený na vhodné nosiči, nebo můžeme rovněž použít nanočástice těchto kovů^{5,21,30–46}. Reakce pak spadá do rámce heterogenní katalýzy, kdy je snazší separace heterogenního katalyzátoru z reakční směsi například filtrací, sedimentací nebo centrifugací. Při SMCR katalyzované palladiiovými nanočásticemi (NP, nanoparticle) hraje velkou roli i jejich velikost. V případě menších nanočástic (5 nm) reakce probíhá rychleji než s většími nanočásticemi (15 nm), což odpovídá základnímu předpokladu, že celková aktivní plocha katalyzátoru je větší a v reakční směsi s menšími nanočásticemi je tedy více katalytických center.^{46,47} Vystává zde však problém, že při reakci může docházet k uvolňování atomů Pd z povrchu nanočástice, kdy izolované atomy Pd či malé klastry mohou následně katalyzovat reakci homogenně, což zkresluje výsledky pozorování, viz obrázek 6.



Obrázek 6: Schéma možných mechanismů Suzukiho-Miyauraova couplingu na Pd NP.⁴⁷

Většinou se však ukazuje, že tyto uvolněné atomy Pd nejsou schopny samy katalyzovat reakci bez přítomnosti fosfinových ligandů.³¹ Ke snadnějšímu uvolňování atomů Pd z povrchu nanočástice dochází v přítomnosti arylboronových kyselin, pokud jsou do systému přidány tetraalkylamoniové sole, které vystupující současně jako báze a stabilizační činidlo.^{5,35,47}

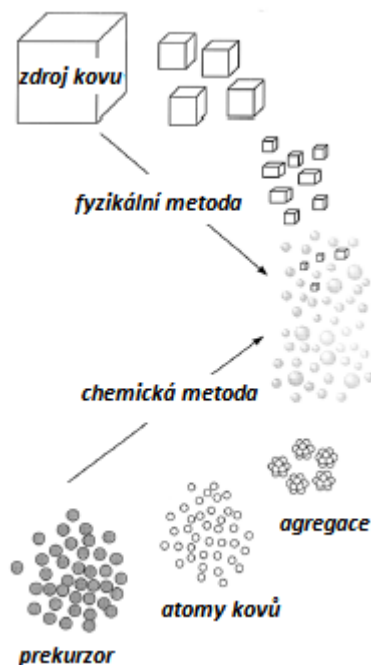
Katalýza na nanočásticích je rovněž závislá na teplotě. Na rozdíl od homogenní katalýzy pomocí Pd solí a komplexů však s rostoucí teplotou dochází k větší agregaci nanočástic a následně ke snížení katalytického účinku. V případě reakcí na nanočásticích však při nižších teplotách (laboratorní teplotě) dochází k větší pravděpodobnosti Ullmannovy reakce než SMCR.⁴⁷

Jako katalyzátor lze využívat i bimetalické nanočástice, u kterých můžeme ovlivňovat jejich katalytické vlastnosti jednak volbou kovů, dále změnou poměrů použitých kovů a v neposlední řadě i jejich strukturou. K zesílení katalytických účinků bimetalických nanočástic může docházet následkem ozáření nanočástic vhodným typem záření^{42–45}, neboť vlivem interakce elektromagnetického záření s nanočásticemi dochází k uvolňování tepla do okolí. K zahřívání však dochází k zahřívání pouze v mikroskopickém měřítku, a to pouze na povrchu částice a v jejím nejbližším okolí. V tomto případě mohou být potlačeny vedlejší reakce, jelikož nedochází k celkovému zahřívání reakční směsi jako u běžných reakcí.

3.3 Nanočástice kovů

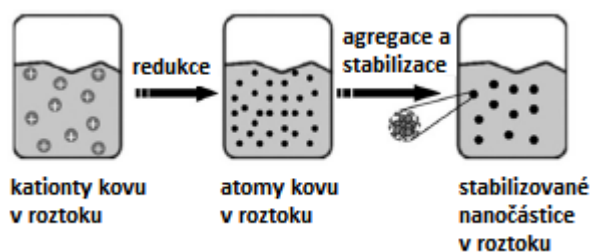
Nanočástice kovů jsou dnes hojně využívány v mnoha technologických odvětvích, neboť mají unikátní chemické a fyzikální vlastnosti, zcela odlišné od svých makroskopických protějšků.⁴⁸ Nanočástice jsou hojně využívány v katalýze, elektronice, medicíně a v různých fyzikálně-chemických a aplikacích včetně analytických metod. Jako příklad bych uvedl povrchem-zesílený Ramanův rozptyl (SERS). Nanočástice kovů je možné připravit nejen jako monometalické⁴⁸ (Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ni, Cu), ale i bimetalické^{49–52} (Ag/Pd, Au/Pd, Ag/Au, Pd/Pt a další). Zejména v katalýze se rovněž využívá kombinací kovů s nekovy či oxidy kovů⁵³. Takto připravené nanočástice kombinují vlastnosti obou kovů: kovy jako Pd, Pt, Rh, Ni tvoří katalytické centrum dané nanočástice a ušlechtilé kovy Ag, Au případně Cu tvoří plasmonovou složku.

Nanočástice můžeme obecně připravit dvěma způsoby – buď chemickou (případně také „bottom-up“), nebo fyzikální („top-down“) cestou. Metody přípravy jsou naznačeny na následujícím obrázku 7:



Obrázek 7: Fyzikální a chemická příprava koloidů.⁴⁸

Chemická cesta nejčastěji spočívá v redukci soli příslušného kovu redukčním činidlem (Obrázek 8), dále ultrazvukem, pulzní radiolýzou, fotochemicky, nebo termolýzou solí kovů.^{35,36} Výsledné vlastnosti nanočástic se odvíjí i od zvoleného způsobu přípravy. Nejčastěji používaná fyzikální cesta přípravy nanočástic spočívá v pulsní laserové ablaci, kdy je ve vhodném rozpouštědle ozařován pulsním laserem kovový terč nebo roztok příslušné soli.⁴⁸



Obrázek 8: Chemická příprava nanočástic redukcí solí kovů.⁴⁸

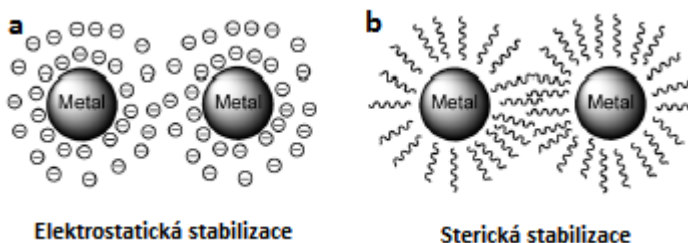
Základní nevýhodou koloidních systémů se stává jejich nestabilita, která je způsobena vyšší povrchovou energií ve srovnání s makroskopickým materiálem.⁵⁴ Tuto povrchovou energii můžeme vyjádřit pomocí zeta-potenciálu.⁵⁵ Zeta-potenciály pro běžné koloidní systémy jsou shrnuty v tabulce 1.

Tabulka 1: Stabilita koloidních systémů v závislosti na velikosti ζ -potenciálu.⁵⁶

ζ -potenciál (mV)	stabilita systému
$\pm 0-10$	Vysoce nestabilní
$\pm 10-20$	Relativně stabilní
$\pm 20-30$	Středně stabilní
± 30 a více	Vysoce stabilní

Nestabilita se následně projevuje agregací nanočástic a například také ztrátou jejich katalytické aktivity. Proto jsou do koloidních systémů přidávána činidla, která mají zabránit agregaci vznikajících nanočástic. Nejpoužívanějšími stabilizačními činidly³⁵ jsou tetraalkylamoniové soli, polymerní látky (poly(1-vinyl-2-pyrrolidon)), sole kyseliny citronové, nebo se používají silně polární rozpouštědla. Stabilizace nanočástic probíhá dvěma základními způsoby, obrázek 9:

- Elektrostatická interakce – na povrchu nanočástice jsou adsorbovány vhodné ionty (chloridy, citrát), které kompenzují kladný náboj na povrchu nanočástice;
- Sterická interakce – brání agregaci částic při jejich přiblížení (obalení nanočástice polymerem).



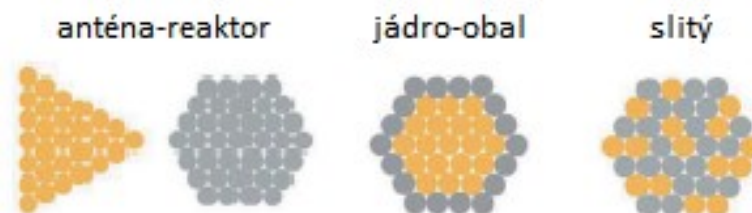
Obrázek 9: Stabilizace nanočástic a) elektrostatická, b) sterická interakce.⁵

Jak bylo uvedeno výše, agregace nanočástic při reakcích v katalytických systémech způsobuje snížení jejich katalytické aktivity. Změna katalytické aktivity může být ale i způsobena uvolněním malého množství kovu z povrchu nanočástice, které přechází do roztoku a zde může a nemusí být katalyticky aktivní.^{31,32,38,46,37}

Vlastnosti mono- i bimetalických nanočástic můžeme modifikovat jejich vhodnou prostorovou stavbou. V případě bimetalických částic můžeme rozlišit několik základních struktur^{57,58} dle vzájemného uspořádání kovů v nanočástici (Obrázek 10):

- Jádro-obal („core-shell“) – nanočástice se skládá z jádra tvořeného jedním druhem kovu (Ag, Au) a obalem, který tvoří nejčastěji katalyticky aktivní kov (Pd, Pt, Ni);

- Slité („alloy“) – nanočástice se připravují současnou redukcí/ablací kovů či jejich solí;
- Anténa-reaktor – tento systém je tvořen směsí dvou koloidů, kdy jeden tvoří „anténu“ (Ag, Au – plasmonově aktivní) a druhý zajišťuje katalytickou funkci (Pd, Pt, Ni).

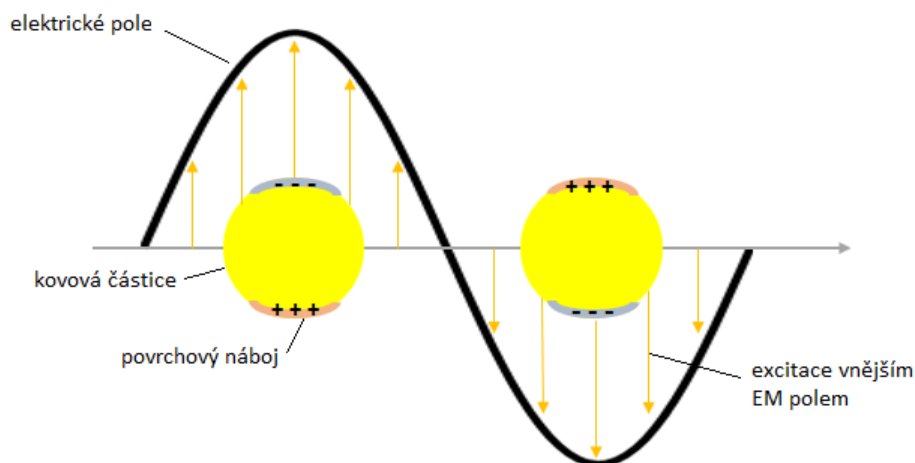


Obrázek 10: Základní struktury koloidních systémů, žluté (plasmonický kov; Au, Ag), šedé (katalytický kov; Pd, Pt).⁵⁷

V případě bimetalických nanočástic typu jádro-obal (core-shell), slitých (alloy) ale i typu anténa-reaktor může dojít ke kombinaci fyzikálních a chemických vlastností použitých kovů, které nám ve výsledku mohou ovlivnit katalytickou reakci (nejlépe pozitivně). Při správném výběru kovů můžeme využít kombinace optických a chemických vlastností jednotlivých kovů a energii získanou ze zdrojů záření konvertovat do energie při tvorbě chemických vazeb.^{47,59,30,44,37} Různým typům interakcí záření s hmotou je věnována následující kapitola.

3.3.1 Fyzikální a chemické vlastnosti nanočástic

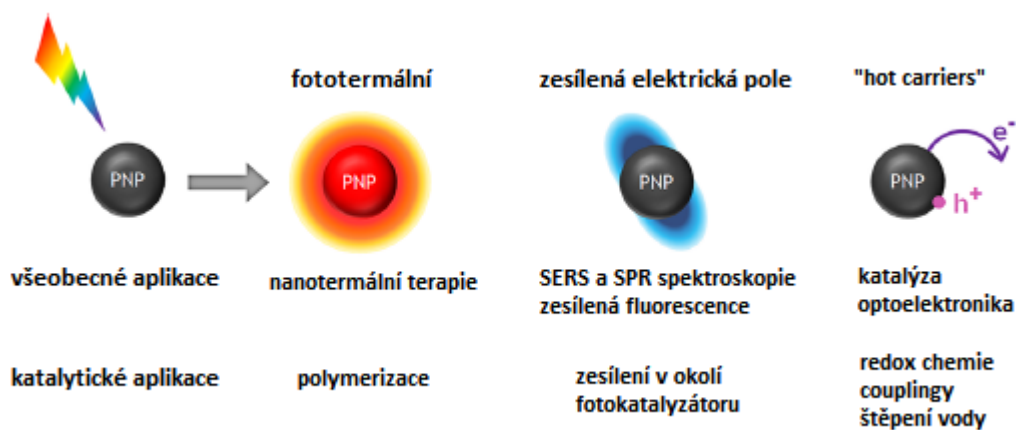
Nanočástice se liší svými specifickými vlastnostmi od svých makroskopických struktur. Další text se týká nanočástic menších nebo srovnatelných s vlnovou délkou viditelného a UV záření. Z hlediska fyzikálních vlastností se zaměřím zejména na interakci nanočástic silně vodivých neboli, plasmonických kovů (PNP), s elektromagnetickým (EM) zářením, neboť pomocí těchto nanočástic můžeme transformovat světelnou energii do chemické energie v podobě tvorby nových vazeb. V tomto procesu dochází k excitaci vodivostních elektronů plasmonických kovů vhodným excitačním zářením a ke vzniku oscilujících dipólů. Jestliže dojde k resonanci mezi vytvořeným oscilujícím dipólem na povrchu nanočástice a frekvencí dopadajícího excitačního záření dochází na nanočástici ke vzniku jevu, který označujeme jako lokalizovanou povrchovou plasmonovou rezonanci^{60,61} (LSPR), viz obrázek 11:



Obrázek 11: Vznik LSPR na kovové nanočástici vlivem excitace vnějším EM polem.

LSPR se projevuje výrazným extinkčním pásem (tj. silnou absorpcí a rozptylem) v spektrální oblasti od UV-oblasti až po infračervenou oblast, podle typu zvoleného kovu. Poloha extinkčního maxima LSPR silně závisí nejen na druhu kovu, ale i na velikosti, tvaru a stupni agregace nanočástic.⁵⁹

Na obrázku 12 jsou znázorněny 3 nejdůležitější typy efektů vznikajících vlivem LSPR na plasmonických nanočásticích (PNP): fototermální, zesílení elektrického pole v blízkém okolí nanočástice a vznik tzv. horkých přenašečů náboje („hot carriers“).^{62,63,64}



Obrázek 12: 3 typy nejdůležitějších efektů vznikajících vlivem LSPR na PNP.⁵⁹

Fototermální efekt vzniká při transformaci absorbovaného záření na tepelnou energii. Nanočástice se tedy využívají jako lokální zdroje tepla.

Vlivem tvorby LSPR na povrchu nanočástic dochází v jejich bezprostředním okolí k silnému zesílení EM pole. V případě izolované kulovité nanočástice intenzita pole klesá se třetí mocninou vzdálenosti od povrchu nanočástice.⁶¹ Intenzita EM pole může být dále

zesilována změnou morfologie nanočástic, například tvorbou „hrotů“ na povrchu. Největšího zesílení LSPR je však dosahováno při vzniku tzv. „hot spots“.⁶¹ Nejčastěji „hot spots“ vznikají, jestliže se nanočástice dostanou do velmi blízkého kontaktu, tj. do vzdálenosti maximálně několika jednotek nanometrů. V „hot spots“ poté dochází k zesílení EM pole ještě o několik řádů ve srovnání s povrchem izolované kulovité nanočástice.^{59,61} Tvorba „hot spots“ se často využívá například ve spektroskopii povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (surface-enhanced Raman scattering, SERS). Jestliže se molekula nachází v „hot spots“, dochází k zesílení Ramanova signálu až o 15 řádů (viz kapitola 3.4.1). Z hlediska chemické syntézy se tohoto efektu hojně využívá pro fotochemicky iniciované reakce: fotodegradace a fotoizomerizace.⁵⁷

Energie povrchového plasmonu je rovněž zdrojem tzv. „hot carriers“ (horkých přenašečů náboje) neboli vysoce energetických nerovnovážných elektronů (e^-) a děr (h^+).^{65,66,67} Takto vytvořené částice jsou vysoce reaktivní s krátkou dobou života. Následná rekombinace těchto „hot carriers“ je dalším potenciálním zdrojem tepelné energie. Jedná se opět o lokální zvýšení teploty na nanočástici, která se výrazně liší od teploty celého systému. Jestliže je na povrchu NP adsorbována molekula, mohou „hot carriers“ s molekulou reagovat a následně ji excitovat. Excitované molekuly mohou poté vstupovat samy do reakcí s jinými molekulami. Pokud však nedojde k interakci „hot carriers“ s adsorbovanou molekulou na povrchu NP, tak se opět zrekombinují a dojde k uvolnění termální energie. Následovat pak může opět reakce na principu fototermálního efektu.

3.4 Povrchem-zesílená Ramanova spektroskopie

Povrchem-zesílená Ramanova spektroskopie³ (SERS spektroskopie) je metoda Ramanovy spektroskopie, která patří mezi vibračně-spektroskopické analytické metody. SERS spektroskopie je založena na jevu zvaném povrchem zesílený Ramanův rozptyl (*Surface enhanced Raman scattering*), který popsal v roce 1974 M. Fleischmann⁶⁸ a potvrzen byl Jeanmairem Van Duynem⁶⁹ a Albrechtem a Creightonem⁷⁰. Při tomto jevu dochází k současné interakci viditelného záření s plasmonickými nanočásticemi (nejčastěji Ag, Au a dále bimetalické AgAu) a studovanými molekulami adsorbovanými nebo nacházejícími se v bezprostřední blízkosti jejich povrchu. Metoda se vyznačuje vysokou citlivostí s detekcí až na úrovni jednotlivých molekul a skýtá značné možnosti přímého monitorování reakcí probíhajících na povrchu nanočástic.

3.4.1 Mechanismy povrchem-zesílené Ramanovy spektroskopie

Pro výklad mechanismů povrchem-zesílené Ramanovy spektroskopie byla využita literatura v citacích:^{71–75}. Intenzita Ramanova rozptylu I je přímo-úměrná druhé mocnině indukovaného dipólového momentu molekuly:

$$I \sim |\vec{P}|^2, \quad (3.4.1)$$

Pro indukovaný dipólový moment platí:

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}_0, \quad (3.4.2)$$

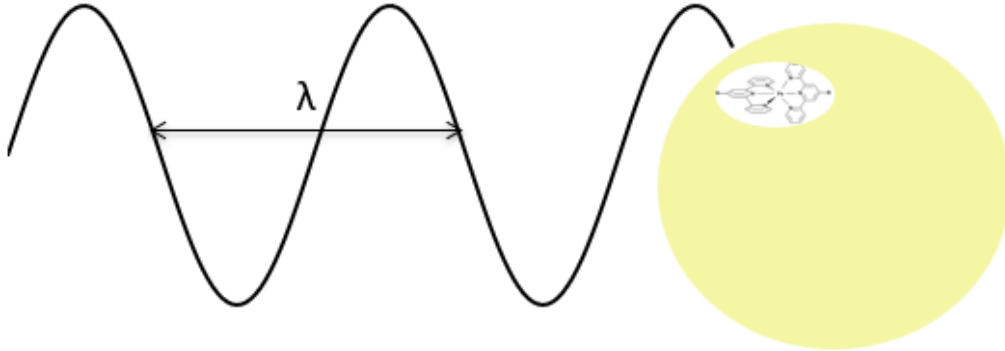
kde α značí tenzor polarizovatelnosti molekuly a \vec{E}_0 je intenzita elektrického pole dopadajícího záření. Intenzitu Ramanova rozptylu proto můžeme ovlivnit jednak změnou intenzity elektrického pole \vec{E}_0 dopadajícího záření, jednak změnou polarizovatelnosti molekuly (tj. schopnosti změnit rozložení el. hustoty v molekule v průběhu vibrace). V případě adsorpce molekuly na povrch NP silně vodivého (plasmonického) kovu lze v případě zesílení Ramanova signálu vlivem změny intenzity \vec{E}_0 elektrického pole hovořit o tzv. elektromagnetickém mechanismus⁷⁶. V případě, že dochází ke změně tenzoru polarizovatelnosti α systému NP-molekula, jedná se o tzv. chemický mechanismus SERSu^{76,77}, někdy také označovaný také jako mechanismus molekulární rezonance (MR). Celkové zesílení Ramanova rozptylu (G) v SERS spektroskopii, označované jako celkový faktor SERS zesílení, je určen poměrem intenzit SERS signálu (I_{SERS}), tj. intenzity Ramanova rozptylu molekuly adsorbované na povrch NP a Ramanova rozptylu (I_{RS}) molekuly bez přítomnosti NP, při zachování podmínky stejného počtu molekul N , na nichž dochází k rozptylu:

$$G = \frac{I_{\text{(SERS)}N}}{I_{\text{(RS)}N}}. \quad (3.4.3)$$

3.4.1.1 Elektromagnetický mechanismus

Elektromagnetický mechanismus je hlavní mechanismus SERSu a uplatňuje se u všech typů molekul. EM mechanismus nastává tehdy, dochází-li k zesílení elektrického pole dopadajícího a rozptýleného záření vlivem rezonanční excitace povrchového plasmonu NP s faktorem zesílení 10^4 - 10^{11} . EM mechanismus je vykládán na modelovém systému pro molekulu nacházející se na povrchu izolované kulaté NP s poloměrem r menším než 20 nm, přičemž musí být splněna podmínka $r \ll \lambda_{\text{ex}}$ (Obrázek 13). Při interakci záření o vhodné vlnové délce s NP a splnění podmínky Mieova rezonančního rozptylu, tj. podmínky pro excitaci

povrchového plasmonu, začnou vodivostní elektrony nuceně kmitat se stejnou frekvencí jakou má dopadající záření. Takto excitované elektrony vytváří indukovaný oscilující dipól. Dochází ke vzniku efektu označeného LSPR (viz kapitola 3.3.1).



Obrázek 13: Plasmonová nanočástice – adsorbovaná molekula.

Molekula na povrchu nanočástice je tedy vystavena celkovému elektrickému poli E_M , které je součtem pole dopadajícího záření E_0 a pole indukovaného dipólu v kovové NP E_{sp} :

$$E_M = E_0 + E_{sp} \quad (3.4.4)$$

Intenzita elektrického pole E_{sp} lze vyjádřit pomocí komplexní dielektrické konstanty kovu $\varepsilon(\nu) = \varepsilon'(\nu) - i\varepsilon''(\nu)$, dielektrické konstanty okolí (ε_m), poloměru nanočástice r , vzdálenosti molekuly od povrchu NP d a frekvenci dopadajícího záření ν :

$$E_{sp} = r^3 \frac{\varepsilon(\nu) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\nu) + 2\varepsilon_m} E_0 \frac{1}{(r+d)^3} \quad (3.4.5)$$

Poměr intenzit E_M a E_0 se označuje jako faktor zesílení pro dopadající záření g :

$$g(\nu) = \frac{E_M(\nu)}{E_0(\nu)} \approx \frac{\varepsilon(\nu) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\nu) + 2\varepsilon_m} \left(\frac{r}{r+d} \right)^3 \quad (3.4.6)$$

K zesílení intenzity Ramanova rozptylu dochází však vlivem rezonance nejen excitačního záření ν , avšak i rozptýleného záření ν' . Protože intenzita Ramanova rozptylu je přímo-úměrná druhé mocnině intenzitě elektrického pole (viz vztahy 3.4.1 a 3.4.2), platí pro faktor celkového zesílení EM mechanismu G_{EM} :

$$G_{EM} = \frac{I_{(SERS)_N}}{I_{(RS)_N}} = k \cdot g^2 \cdot g'^2, \quad (3.4.7)$$

neboli:

$$G_{EM} \approx \left| \frac{\varepsilon(\nu_L) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\nu_L) + 2\varepsilon_m} \right|^2 \left| \frac{\varepsilon(\nu_S) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\nu_S) + 2\varepsilon_m} \right|^2 \left(\frac{r}{r+d} \right)^{12} \quad (3.4.8)$$

Ze vztahu 3.4.8 vyplývají dvě důležité informace: (1) Zesílení EM mechanismem klesá s 12. mocninou vzdálenosti molekuly od povrchu. Týká se tedy jen molekul přímo adsorbovaných na povrch nanočástice nebo které se nacházejí v jeho bezprostřední blízkosti. (2) Maximálního zesílení je možno dosáhnout tehdy, je-li splněna tzv. rezonanční podmínka SERSu:

$$\varepsilon'(\nu) = -2\varepsilon_m \quad (3.4.9)$$

Tedy, je-li reálná část dielektrické funkce kovu $\varepsilon'(\nu)$ rovna mínus dvojnásobku dielektrické funkce okolního prostředí. Je tedy vidět, že EM zesílení závisí jednak na vhodně zvolené excitační vlnové délce s ohledem na používaný plasmonický kov, jednak na druhu okolí, tj. např. rozpouštědle, ve kterém byly NP připraveny. Nejvíce používané kovy (Ag, Au) mají tuto podmínku splněnu v oblasti viditelného záření. Ag NP mají extinkční maximum přibližně 400 nm, Au NP přibližně 520 nm. V případě agregace nanočástic, dochází k posunu maxima směrem k delším vlnovým délkám a k rozšíření pásu plasmonové extinkce.^{78,79}

3.4.1.2 Mechanismus molekulární rezonance

Mechanismus molekulární rezonance neboli chemický mechanismus^{76,77}, závisí na druhu a struktuře molekuly. Zesílení Ramanova signálu pomocí tohoto mechanismu nastává, pokud je rezonanční podmínka splněna jak pro excitaci povrchového plasmonu tak i pro excitaci elektronového přechodu v dané molekule. Tento příspěvek zesílení je výrazně nižší než v případě EM mechanismu, faktor zesílení je 10^2 - 10^3 . Rozlišujeme mechanismus pro chromoforové a nechromoforové molekuly.

V případě nechromoforových molekul musí dojít ke vzniku povrchového komplexu nanočástice – adsorbát, adsorbát je tedy chemisorbován k povrchu nanočástice. Excitační záření pak musí mít shodnou vlnovou délku jak pro excitaci povrchového plasmonu tak i pro excitaci elektronového přechodu ve vzniklém komplexu nanočástice – adsorbát.

V případě chromoforových molekul je excitační vlnová délka záření shodná s excitační vlnovou délkou plasmonu a excitační energií elektronového přechodu v molekule. Tento typ se nazývá povrchem zesílený rezonanční Ramanův rozptyl (SERRS).

4 Cíle práce

Cílem předkládané práce je optimalizace podmínek ke studiu reakcí, zejména Suzukiho-Miyaurovy cross-coupling reakce (SMCR), probíhajících na povrchu plasmonických nanočástic. Využity budou (i) monometalické částice z katalytického kovu (Pd), (ii) bimetalické nanočástice s obsahem katalytického kovu (AuPd, AgPd), (iii) monometalické částice plasmonického kovu (Ag) s přidavkem iontů katalytického kovu (Pd^{2+}). Vlastní reakce budou studovány pomocí spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (SERS) a UV/vis spektroskopie. Produkty reakcí budou analyzovány plynovou chromatografií (GC) a nukleární magnetickou rezonancí (NMR).

Za tímto účelem byly definovány následující dílčí cíle:

1. Příprava monometalických a bimetalických koloidů vhodných pro uskutečnění cross-couplingových reakcí.
2. Testování a optimalizace cross-coupling reakcí: Výběr vhodných reaktantů a optimalizace reakčních podmínek pomocí Schlenkovy techniky. Analýza reakčních směsí, substrátů i produktů pomocí GC a NMR.
3. Uskutečnění cross-coupling reakce na povrchu nanočástic ve vodném prostředí a zaznamenání této reakce pomocí SERS spektroskopie.

5 Experimentální část

5.1 Chemikálie a nádoby

5.1.1 Chemikálie

jodbenzen (PhI)	(Sigma-Aldrich)
4-jodanisol (PIAnisol)	(Sigma-Aldrich)
4-jodanilin (PIAN)	(Sigma-Aldrich)
4-jodbenzonitril (IBN)	(Sigma-Aldrich)
fenylboronová kyselina (PBA)	(Sigma-Aldrich)
4-merkaptofenylboronová kyselina (MPBA)	(Sigma-Aldrich)
4-(methylthio)fenylboronová kyselina (MTPBA)	(Sigma-Aldrich)
PEPPSI-IPr katalyzátor (PEPPSI)	(Sigma-Aldrich)
octan palladnatý ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)	(Sigma-Aldrich)
tetrachloropalladnatán draselný (K_2PdCl_4)	(Sigma-Aldrich)
trifenylfosfin (PPh_3)	(Sigma-Aldrich)
biphenyl (BF)	(Sigma-Aldrich)
benzyl alkohol	(Sigma-Aldrich)
fosforečnan draselný (K_3PO_4)	(Lachner)
uhličitan draselný (K_2CO_3)	(Lachner)
hydroxid sodný (NaOH)	(Penta)
tetra- <i>n</i> -butylamonium fluorid ($(n\text{-Bu})_4\text{NF}$)	(Alfa Aesar)
tetrachlorozlatitá kyselina (HAuCl_4)	(Sigma-Aldrich)
borohydrid sodný (NaBH_4)	(Sigma-Aldrich)
hydroxylamin hydrochlorid ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)	(Sigma-Aldrich)
dusičnan stříbrný (AgNO_3)	(Sigma-Aldrich)
uhličitan cesný (Cs_2CO_3)	(TCI)
toluen (Tol)	(Chromasolv)
methanol (MeOH)	(Chromasolv)
methanol (MeOH)	(Merck, Uvasol)
ethanol (EtOH)	(Merck, Uvasol)
kyselina chlorovodíková (HCl)	(Lachner)
kyselina dusičná (HNO_3)	(Lachner)
chromsírová směs	(Lachner, typ A)
tetrahydrofuran (THF)	(Lachner)

hexan	(Lachner)
diethylether	(Lachner)
deuterovaný chloroform (CDCl ₃)	(Chemotrade)

5.1.2 Chemické nádobí

Při SERS měřeních byl kladen na důraz na čistotu používaného chemického nádobí a měřících kyvet. Kyvety a nádobí bylo nejdříve opláchnuto vodou a poté vloženo na 15 minut do chromsírové směsi. Následně bylo znovu opláchnuto vodou a vloženo na dalších 15 minut do lučavky královské. Nakonec byly kyvety a nádobí 2x opláchnuty destilovanou vodou a ethanolem.

5.2 Testovací Suzukiho-Miyarovy cross-coupling reakce

Všechny reakce, které byly v rámci diplomové práce studovány, byly nejprve prováděny ve Schlenkových baňkách bez spektrálního monitorování. Reakce byly monitorovány pomocí tenkovrstvé chromatografie (TLC) s mobilní fází hexan:diethylether 9:1 a produkty byly analyzovány pomocí plynové chromatografie (GC), Ramanovy a SERS spektroskopie. Též byla změřena NMR spektra, která byla porovnána se spektry z knihoven, pro ověření dané látky.⁸⁰ Až po nalezení optimální podmínek byly vybrané testovací reakce provedeny rovněž v uzavřených křemenných kyvetách za podmínek uvedených dále a průběh reakce byl zaznamenán pomocí SERS spektroskopie. Produkty reakcí byly opět analyzovány pomocí plynové chromatografie.

Obecný postup, který byl používán pro testovací reakce ve Schlenkově baňce (netýká se experimentů na Ag koloidech): Ve 100ml Schlenkově baňce byla připravena reakční směs tvořená arylhalogenidem (30 mM), arylboronovou kyselinou (32 mM), bází (88 mM) v různých poměrech (kapitola 6.1). Poté bylo přidáno 5 ml rozpouštědla, jehož složení se pro určité testovací reakce lišilo (kapitola 6.1). Jednalo se zejména o směs vody, koloidu a ethanolu (EtOH). Po odplynění argonem po dobu 5 min byl přidáván katalyzátor (1,5 mM) přes septum pomocí jehly. Jako katalyzátor byly postupně vyzkoušeny roztoky Pd(OAc)₂ s a bez fosfinových ligandů (koncentrace, objem), Pd NP (objem), a různé bimetalické koloidy složené z Au a Pd kovů. Reakční směs byla poté ještě chvíli ponechána pod argonem. Po odpojení argonu byla reakční směs ponechána reagovat za stálého míchání určitý čas. Při počátečních experimentech byla reakční směs zahřívána, avšak naším cílem bylo nalezení podmínek, za

kterých bude reakce probíhat i při laboratorní teplotě z důvodu předpokládaného monitorování Ramanovým rozptylem nebo SERS spektroskopii. Po otestování základních reakcí ve vodných roztocích byl reakční čas upraven na 2 hodiny při laboratorní teplotě. V průběhu nastavování vhodných podmínek bylo nakonec rovněž upuštěno od používání přídavku fosfinových ligandů k roztokům Pd^{2+} iontů.

5.3 Příprava koloidů

5.3.1 Příprava stříbrného koloidu AgBH

Stříbrný koloid (AgBH) byl připraven podle upravené procedury č.2 z publikace Vlčková a spol.⁸¹ Pro přípravu koloidu byly vytvořeny zásobní roztoky AgNO_3 a NaBH_4 viz tabulka 2. Všechny složky byly rozpuštěny v redestilované vodě.

Roztok NaBH_4 v 250ml Erlenmeyerově baňce byl vychlazen na 2°C . Poté, za stálého míchání na magnetické míchačce, bylo po kapkách přidáno 9 ml roztoku AgNO_3 , který byl rovněž vychlazen na $2-5^\circ\text{C}$. Po přidání veškerého roztoku AgNO_3 byl výsledný roztok intenzivně míchán po dobu 45 minut již bez dalšího chlazení. Výsledný koloid je čirý, žlutý až žluto-oranžový. Průměrná velikost připravených nanočástic je $9 \pm 2 \text{ nm}$.⁸²

Tabulka 2: Zásobní roztoky a příprava stříbrného koloidu (AgBH NP).

látká	navážka [g]	V (příprava) [ml]	V (odebráno) [ml]	c [mol·dm ⁻³]
NaBH_4	0.0035	75	75	$1.23 \cdot 10^{-3}$
AgNO_3	0.0068	18	9	$2.22 \cdot 10^{-3}$

5.3.2 Příprava zlatého koloidu Au NP

Zlatý koloid (Au NP) byl připraven podle následující receptury⁸³. Pro přípravu koloidu byly vytvořeny zásobní roztoky $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ a NaBH_4 viz tabulka 3. Všechny složky byly rozpuštěny v redestilované vodě.

Roztok NaBH_4 v 250ml Erlenmeyerově baňce byl vychlazen na 2°C . Poté, za stálého míchání na magnetické míchačce, bylo po kapkách přidáno 9 ml roztoku HAuCl_4 . Po přidání veškerého roztoku HAuCl_4 byl výsledný roztok intenzivně míchán po dobu 45 minut již bez dalšího chlazení. Výsledný koloid je červený až červeno-fialový podle velikosti nanočástic. Průměrná velikost připravených nanočástic je $4.9 \pm 0.9 \text{ nm}$.⁸³

Tabulka 3: Zásobní roztoky a příprava zlatého koloidu (Au NP).

látká	navážka [g]	V (příprava) [ml]	V (odebráno) [ml]	c [mol·dm ⁻³]
NaBH ₄	0.0035	75	75	1.23·10 ⁻³
HAuCl ₄ · 3 H ₂ O	0.0157	18	9	2.22·10 ⁻³

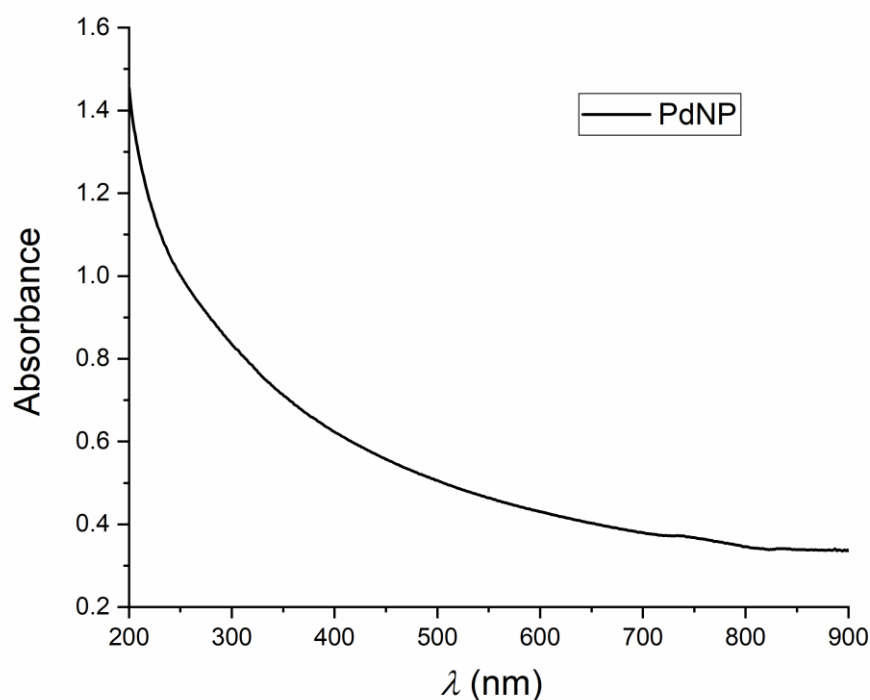
5.3.3 Příprava palladiového koloidu

Palladiové nanočástice (Pd NP) byly připraveny podle upravené procedury pro Au nanočástice.⁸³ Pro přípravu nanočástic byly vytvořeny zásobní roztoky K₂PdCl₄ a NaBH₄, viz tabulka 4. Všechny složky byly rozpuštěny v deionizované redestilované vodě.

Roztok NaBH₄ v 250ml Erlenmeyerově baňce byl vychlazen na 2°C. Poté, za stálého míchání na magnetické míchačce, bylo po kapkách přidáno 9 ml roztoku K₂PdCl₄. Po přidání veškerého roztoku K₂PdCl₄ byl výsledný roztok intenzivně míchán po dobu 45 minut již bez dalšího chlazení. Výsledný koloid je hnědé až šedé barvy. Spektrum plasmonové extinkce (SPE) připraveného Pd koloidu je uvedeno na obrázku 14. Průměrná velikost částic je přibližně 3 nm. TEM obrázek Pd koloidu je přiložen v příloze 1.

Tabulka 4: Zásobní roztoky a příprava palladiové koloidu (Pd NP).

látká	navážka [g]	V (příprava) [ml]	V (odebráno) [ml]	c [mol·dm ⁻³]
NaBH ₄	0.0035	75	75	1.23·10 ⁻³
K ₂ PdCl ₄	0.0130	18	9	2.21·10 ⁻³



Obrázek 14: UV/vis spektrum Pd NP v křemenné kyvetě s optickou drahou 1 cm.

5.3.4 Příprava stříbrného koloidu AgNH

Stříbrný koloid (AgNH) byl připraven podle receptury Leopolda a Lendla.⁸⁴ Pro přípravu koloidu byly vytvořeny zásobní roztoky AgNO_3 , $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ a NaOH , viz tabulka 5. Všechny složky byly rozpuštěny v redestilované vodě.

Při přípravě koloidu bylo nejdříve do 250ml Erlenmeyerovy baňky nalito 90 ml roztoku $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ a přidáno 0,3 ml roztoku NaOH . Poté, za stálého míchání na magnetické míchačce, bylo po kapkách přidáno 10 ml roztoku AgNO_3 . Po přidání veškerého roztoku AgNO_3 byl výsledný roztok intenzivně míchán po dobu 45 minut, a to vše probíhalo za laboratorní teploty. Výsledný koloid je žlutý až žluto-hnědý, lehce zakalený. Průměrná velikost připravených nanočástic je 24 ± 8 nm.

Tabulka 5: Zásobní roztoky a příprava stříbrného koloidu (AgNH NP).

látká	navážka [g]	V (příprava) [ml]	V (odebráno) [ml]	c [mol·dm ⁻³]
AgNO_3	0.0340	20	10	$1 \cdot 10^{-2}$
$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	0.0104	90	90	$1.67 \cdot 10^{-3}$
NaOH	0.2	5	0.3	1

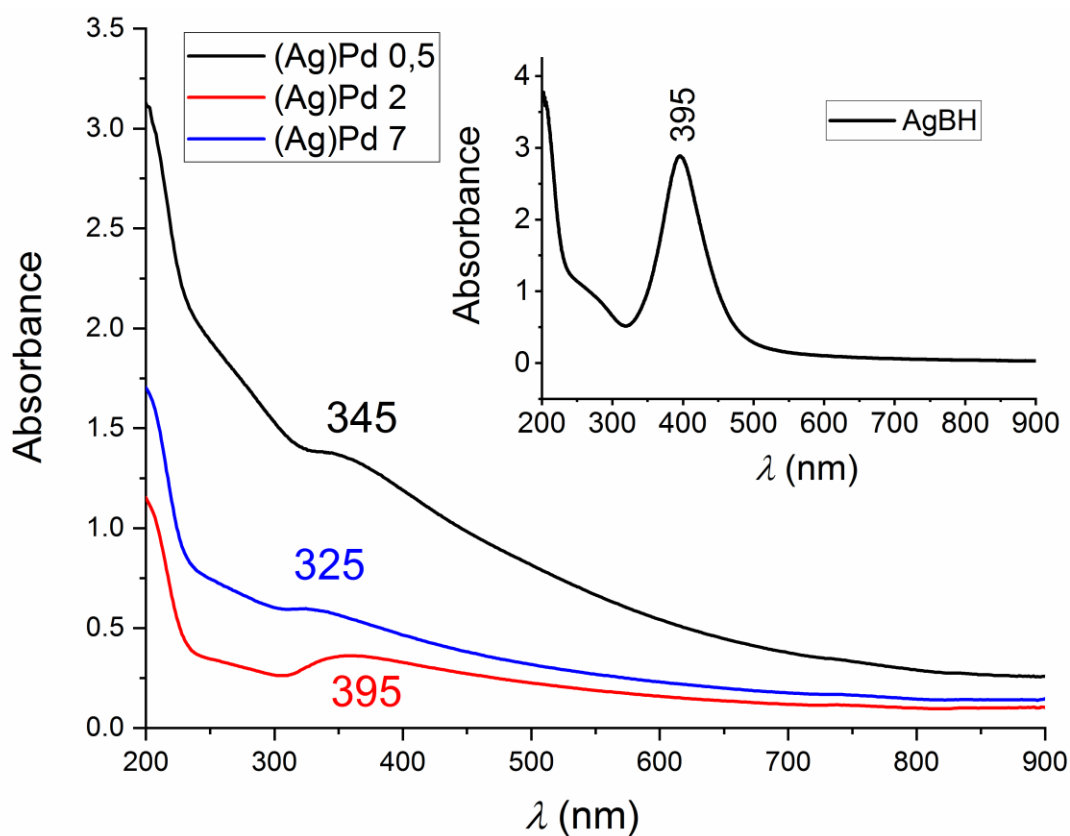
5.3.5 Příprava bimetalických koloidů typu „core-shell“

Pro přípravu (Ag)Pd a (Au)Pd bimetalických koloidů typu „core-shell“ (jádro-obal) byl upraven postup přípravy, který byl vyvinut v naší laboratoři pro (Ag)Au koloid.⁸² Jako jádro nanočástice byl použit buď stříbrný koloid AgBH nebo zlatý koloid, jehož příprava je popsána výše. Dále byl připraven zásobní roztok K_2PdCl_4 , a roztok $NH_2OH \cdot HCl$, viz tabulka 6. Číslice v názvech koloidů značí objemy přidaného roztoku Pd v mililitrech (ml).

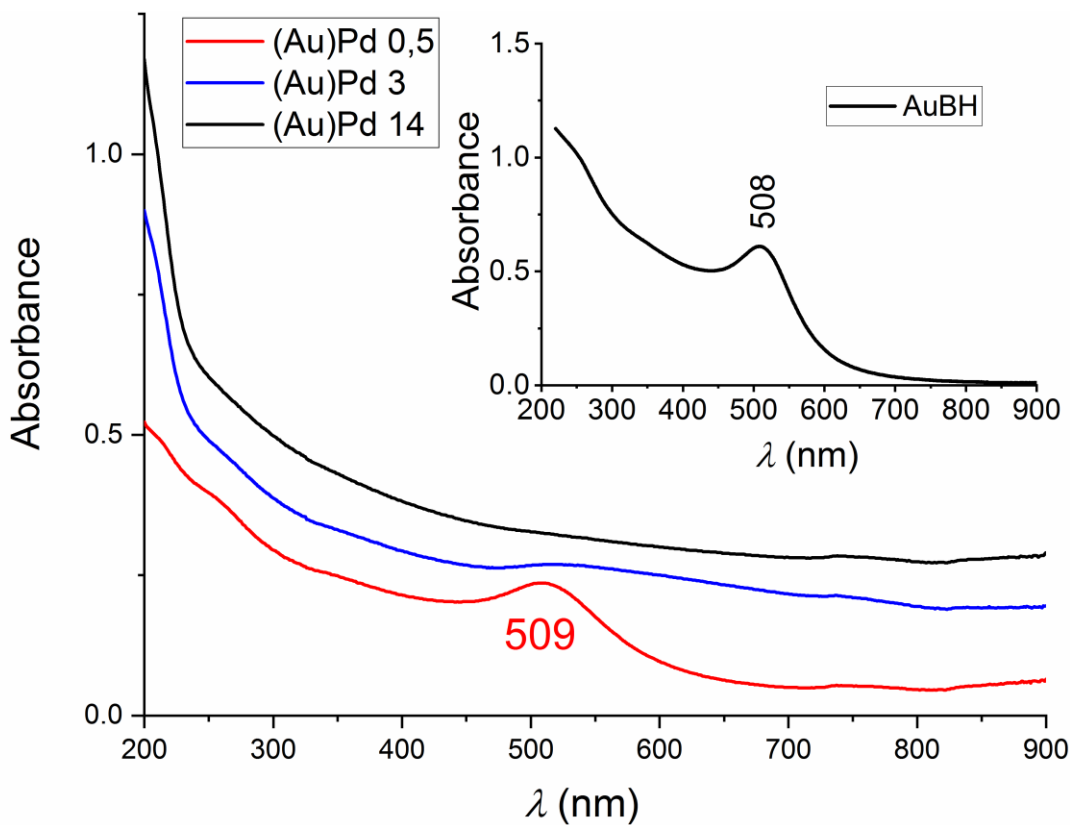
Při přípravě koloidu bylo nejdříve do 250ml Erlenmeyerovy baňky nalito 12,5 ml koloidu tvořícího jádro nanočástice a přidáno 30 ml deionizované redestilované vody. Poté, za stálého míchání na magnetické míchačce, bylo současně ze dvou pipet po kapkách stejnou rychlostí přidáno příslušné množství roztoku K_2PdCl_4 a roztoku $NH_2OH \cdot HCl$. Po přidání veškerých roztoků K_2PdCl_4 a $NH_2OH \cdot HCl$ byl výsledný roztok intenzivně míchán po dobu 45 minut za laboratorní teploty. Barva výsledného koloidu se odvíjela od barvy výchozího koloidu použitého pro přípravu jádra. Při méně, než jednovrstevném pokrytí povrchu koloidu palladiem si koloid zachovával původní barvu, při vyšší pokrytí barva přecházela v hnědou až černou. Spektra plasmonové extinkce (SPE) připravených koloidů jsou uvedena na obrázcích 15 a 16. TEM obrázky „core-shell“ koloidů (Au)Pd a (Ag)Pd jsou přiloženy v příloze 2-4 a 5-7.

Tabulka 6: Zásobní roztoky a přípravy bimetalických koloidů typu core-shell AgPd a AuPd.

koloid	jádro NP	$V_{K_2PdCl_4}$ [ml]	$C_{K_2PdCl_4}$ [mol·dm ⁻³]	$V_{NH_2OH.HCl}$ [ml]	$C_{NH_2OH.HCl}$ [mol·dm ⁻³]	teoretický počet vrstev Pd
(Au)Pd-14	Au	14	$4.65 \cdot 10^{-4}$	14	$6.25 \cdot 10^{-3}$	4
(Au)Pd-3		3		3		1
(Au)Pd-0,5		0.5		0.5		< 0.5
(Ag)Pd-7	AgBH	7	$4.65 \cdot 10^{-4}$	7	$6.25 \cdot 10^{-3}$	6
(Ag)Pd-2		2		2		2
(Ag)Pd-0,5		0.5		0.5		0.5



Obrázek 15: SPE spektrum AgPd core-shell nanočástic. Vložený obrázek SPE spektrum AgBH nanočástic.



Obrázek 16: SPE spektrum AuPd core-shell nanočástic. Vložený obrázek SPE spektrum AuBH nanočástic.

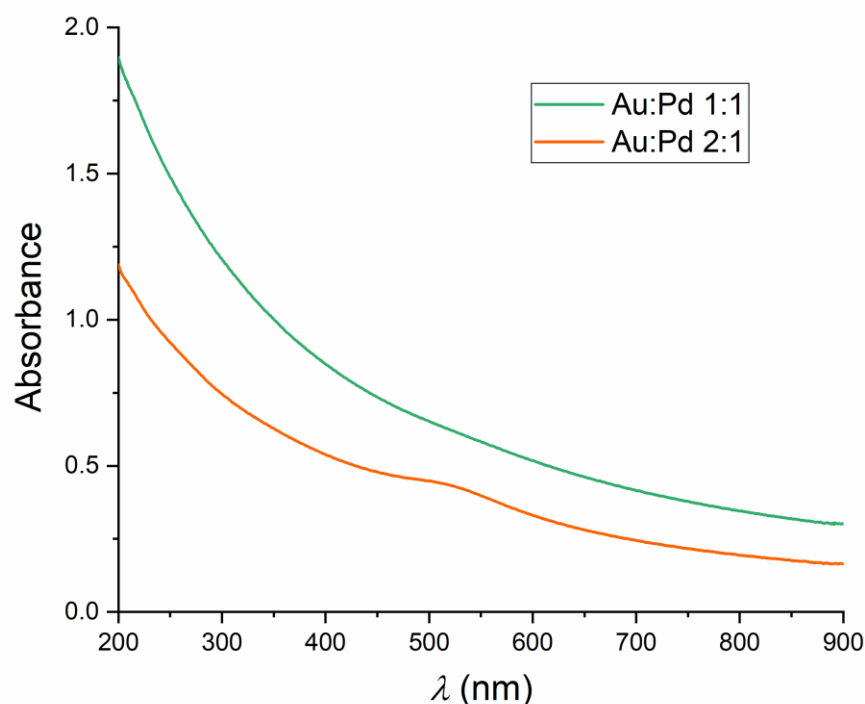
Příprava bimetalických koloidů typu „alloy“

Při přípravě bimetalických koloidů typu slité neboli „alloy“ jsme postupovali podle stejné metody jako při přípravě monometalických koloidů. Typ slitých nanočástic byl připravován současnou redukcí obou roztoků kovů. Pro přípravu byly připraveny zásobní roztoky K_2PdCl_4 , $HAuCl_4 \cdot 3 H_2O$ a roztok $NaBH_4$, viz tabulka 7. Přidané objemy jednotlivých kovů se lišily podle výsledného požadovaného poměru kovů.

Při přípravě koloidu bylo nejdříve do 250ml Erlenmeyerovy baňky nalito 75 ml roztoku $NaBH_4$ a roztok byl vychlazen na teplotu 2 °C. Poté byly současně ze dvou pipet přidávány objemy uvedené v tabulce 7. Roztoky nebyly předem chlazeny. Rychlost byla regulována tak, aby přikapávání obou roztoků bylo započato a ukončeno ve stejný okamžik. Po přidání obou roztoků kovů byl výsledný roztok dále intenzivně míchán po dobu 45 minut, a to vše probíhalo za laboratorní teploty. Koloidy byly po přípravě čiré a jejich barva závisela na poměru obou kovů a je uvedena v tabulce 7. Spektra plasmonové extinkce (SPE) připravených koloidů Au:Pd 1:1 a Au:Pd 2:1 jsou uvedena na obrázku 17, SPE spektrum Au:Pd 1:2 bylo stejné jako pro Pd NP. TEM obrázky koloidů Au:Pd 1:1, Au:Pd 1:2 a Au:Pd 2:1 jsou v příloze 8-10.

Tabulka 7: Zásobní roztoky a přípravy bimetalických koloidů typu slité Au:Pd v různých poměrech.

koloid	$V_{K_2PdCl_4}$ [ml]	$C_{K_2PdCl_4}$ [mol·dm ⁻³]	V_{HAuCl_4} [ml]	C_{HAuCl_4} [mol·dm ⁻³]	barva koloidu
AuPd 2:1	6	$2.21 \cdot 10^{-3}$	3	$2.21 \cdot 10^{-3}$	hnědo- oranžová
AuPd 1:1	4.5		4.5		hnědá
AuPd 1:2	3		6		hnědá



Obrázek 17: SPE spektrum alloy nanočástic Au:Pd v poměru 1:1 a 2:1.

5.4 Příprava vzorků pro analýzu a charakterizaci pomocí fyzikálně-chemických metod

5.4.1 Příprava systémů pro SERS monitorování Suzukiho-Miyaurových C-C reakcí

Při měření Suzukiho-Miyaurových C-C reakcí pomocí Ramanovy spektroskopie byly experimenty prováděny v uzavíratelných křemenných kyvetách se silikonovým septem s optickou dráhou 1 cm. Do kyvety byl přidán 1 ml AgNH koloidu, a příslušné množství reaktantů. Není-li v textu uvedeno jinak, bylo přidáváno 10 μ l 16mM roztoku látky ve vodném nebo ethanolovém roztoku. Kyveta s roztokem byla následně probublávána argonem po dobu 5 minut, poté byla uzavřena septem a ještě další 2 minuty byl do kyvety vpouštěn argon. Katalyzátor (Pd^{2+} ionty nebo PEPPSI, 10 μ l 10^{-4} M) byl do kyvety přidán těsně před měřením pomocí mikrostříkačky (Hamilton, gas-tight 25 μ l) přes septum. Reakční směsi nebyly míchány vzhledem k tomu, že by se výrazně urychlila agregace nanočástic. Po prvotních experimentech bylo upuštěno od SERS experimentů s bimetalickými koloidy vzhledem k jejich optickým vlastnostem neumožňující zachycení SERS signálu reaktantů. Jako náhradní řešení byl vytvořen tento hybridní systém tvořený Pd^{2+} ionty a AgNH koloidem (viz kapitola 6.2.3, výsledky).

5.4.2 Příprava pevných vzorků pro měření Ramanova rozptylu

Pro měření látek v pevné fázi byly vzorky nanесeny a rozetřeny na podložních mikroskopických sklíčkách pomocí špachtle. Pro měření byla použita excitační vlnová délka 780 nm s výkonem laseru 1-24 mW a 10ti násobným zvětšením. Při kratších vlnových délkách většina vzorků silně fluoreskovala.

5.4.3 Příprava vzorků pro UV/vis měření

Pro UV/vis měření koloidů byly 2 ml vzorku koloidu odpipetovány do křemenné kyvety o optické dráze 0,2 cm v případě AgNH koloidu a 1,0 cm pro ostatní koloidy.

5.4.4 Příprava vzorků pro analýzu pomocí plynové chromatografie

Složení a průběhy reakcí byly sledovány pomocí plynové chromatografie (GC). Z reakční směsi bylo pod ochrannou odebráno 200 μ l roztoku a doplněno do 1 ml EtOH. Do roztoku bylo dále přidáno 50 μ l benzyl alkoholu jako vnitřního standardu. V tomto místě byla provedena aproximace. Je známo, že různé látky nedávají na FID detektoru lineární odezvu. My však předpokládáme, že studované látky jsou aromatického charakteru a jsou si strukturně podobné. Proto případný rozdíl v odezvě detektoru zanedbáváme. Retenční časy jednotlivých čistých látek byly získány pomocí měření jejich roztoků připravených rozpuštěním 1 mg příslušné látky v 1 ml EtOH. Pro vlastní analýzu bylo vždy použito 2 μ l vzorku dávkovaného do kolony pomocí Hamiltonovy stříkačky. Nástřik byl proveden metodou split 1/50. Retenční časy jednotlivých látek na GC použitých při SMCR jsou shrnuty v tabulce 8. Jedná se pouze o relativní časy platné pouze v tomto uspořádání a nastavení GC pro daný krátký časový úsek a jsou tedy pouze orientační pro dané látky. Pro jiné systémy uvedené parametry neplatí.

Tabulka 8: Retenční časy látek na GC.

látka	retenční čas	látka	retenční čas
PhI	3.1 min	MTPBA	3.2 min
PIAN	7.25 min	benzyl alkohol	3 min
PIANisol	6.1 min	BF	7 min
IBN	5.1 min	BFT	8.3 min
BTP	5.5 min	BFDT	10.8 min
PBA	3.75 min	BF-CN	8,5 min
MPBA	5 min	MES-BF-CN	11,7 min

5.4.5 Příprava vzorků pro transmisní elektronovou mikroskopii

Vzorky koloidů byly nanášeny na měděné sítky Electron Microscopy Sciences (typ CF400-Cu) potažené uhlíkovou fólií pro měření pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Sítka byla upevněna do pinzety a následně byla na sítku nanášena 5-10 μ l kapka vzorku a ponechána po dobu cca 5 min. Po uplynutí této doby byly zbytky rozpouštědla ze sítky odsáty pomocí kruhového filtračního papíru a sítka byla umístěna do pořadače sítěk.

5.5 Instrumentace

5.5.1 SE(R)RS spektroskopie

SERS spektra byla měřena DXR Ramanovým spektrometrem (Thermo Scientific) s možností excitace při čtyřech vlnových délkách: 445, 532, 633, 780 nm a vybaveným dvěma objektivy s velkou pracovní vzdáleností a zvětšením 10x a 50x. Pro měření roztoků byla použita křemenná kyveta (1 cm) upevněná v makro-adaptéru s bočním objektivem se zvětšením 4x. Výkony excitační laserů se pohybovaly v rozmezí 0,1 – 24 mW. Nižší výkony byly voleny pro měření pevných vzorků, aby se zabránilo jejich pálení. Při všech měřeních byla ve spektrometru použita difrakční mřížka „full-range“.

K měření byl také využit spektrometr Monovista CRS+. Vzorky byly měřeny v makro komoře za použití excitace 532 a 785 nm, s výkonem v rozmezí 9-38 mW, mřížkou 150 g/mm (nastavenou do 2. řádu) a vstupní štěrbinou 50 μ m.

5.5.2 Absorpční spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti

UV/vis spektra koloidů a SERS aktivních systémů označovaná jako spektra plasmonové extinkce (SPE, surface-plasmon extinction) nanočásticových systémů byla měřena na spektrometrech Shimadzu PC-2401 a Specord s600 (Analytik Jena). K měření byly použity křemenné kyvety s optickou dráhou 1 cm.

5.5.3 Plynová chromatografie

Výsledky Suzukiho-Miyaurovy cross-coupling reakcí byly analyzovány a částečně kvantifikovány pomocí plynové chromatografie vybavené plameno-ionizačním detektorem (GC-FID – relativní odezva detektoru). Měření byla prováděna na přístroji Shimadzu GC-2010 s kolonou Zebron InertCap2MS/Sil (délka kapilární kolony 30 m, vnitřní průměr kolony 0,25 mm, tloušťka sorpční vrstvy 0,25 μ m). Jako nosný plyn byl použit vodík 5.0 v režimu konstantní rychlosti.

5.5.4 Transmisní elektronová mikroskopie

Pro měření TEM snímků byl využit mikroskop TECNAI G2 Spirit (FEI) používající urychlovací napětí 120 keV.

5.6 Zpracování a vyhodnocení spekter

UV/vis spektra byla zpracována pomocí programu UVProbe 2.35 a OriginPro 2018. Ke zpracování Ramanových a SERS spekter byl použit program OriginPro 2018 a Omnic 9.

6 Výsledky a diskuse

6.1 Optimalizace reakčních podmínek cross-couplingových reakcí

Suzukiho-Miyaurova cross-couplingová reakce (SMCR) se typicky používá k přípravě biarylových sloučenin, kdy spolu reagují arylhalogenid s arylboronovou kyselinou za přítomnosti báze a palladiového katalyzátoru. Protože však v systémech s Pd katalyzátory mohou probíhat i jiné nežádoucí reakce, například Ullmannova reakce (homocoupling arylhalogenidu) nebo homocoupling arylboronové kyseliny, byly po prvotních experimentech použity rovněž různě substituované reaktanty, aby bylo možné produkty vzniklé různými reakcemi od sebe odlišit. Reakční směsi byly z tohoto důvodu analyzovány pomocí plynové chromatografie (GC) za použití vnitřního standardu (benzyl alkoholu) pro relativní kvantifikace výtěžků reakcí.

Výchozí reakční směs ve všech testovacích experimentech, není-li uvedeno jinak, byla tvořena rozpouštědlem o daném složení v objemu 5 ml, katalyzátorem obsahujícím palladium, bázi, arylhalogenidem (není-li uvedeno jinak, byl použit jodbenzen (PhI) a fenylboronovou kyselinou (PBA)).

6.1.1 Systémy bez nanočástic – vliv reakčních podmínek

První série testovacích experimentů jsme provedli za podmínek běžně užívaných pro SMCR²², tedy ve směsi rozpouštědel toluen/methanol v poměru 1:1, za použití K_2CO_3 jako báze, octanu palladnatého ($Pd(OAc)_2$) spolu s trifenyfosfinem (PPh_3) jako katalyzátoru. Tabulka 9 uvádí hodnoty navážek všech reaktantů, které jsme přidali do 5 ml rozpouštědla. Množství použité báze o koncentraci uvedené v tabulce 9 v dalším textu uvádíme jako 3 ekvivalenty (ekv), neboli poměr mezi koncentrací báze vzhledem ke koncentraci arylhalogenidu je 3násobný. Není-li uvedeno jinak, byl vždy použit tento poměr báze – arylhalogenid. Jako arylhalogenid jsme použili PhI a jako druhý reakční substrát jsme použili PBA. Očekávaným reakčním produktem byl bifenyl (BF). Reakční směs jsme zahřívali přes noc na teplotu 80 °C. Druhý den analýza pomocí GC ukázala, že reakce proběhla kvantitativně.

Tabulka 9: Reakční podmínky první testovací reakce, vzorová reakce.

reaktanty	navážka [mg]	$C_{\text{výsledná}}$ [mmol·dm ⁻³]
PhI	30	29.4
PBA	20	32.3
K ₂ CO ₃	61	88.2
Pd(OAc) ₂	1.7	1.47
PPh ₃	11.5	8.82
5 ml Tol/MeOH (1:1), T = 80 °C		

Protože cílem těchto prvotních experimentů bylo dosáhnout podmínek vhodných pro SERS měření reakčních směsí, následně jsme reakční podmínky upravovali tak, aby se dalo pracovat při laboratorní teplotě (LT). Koncentrace základních vstupních látek (arylhalogenid, fenyloboronová kyselina a báze) byly zachovávány konstantní ve všech experimentech. Při teplotě 55 °C reakce stále probíhala kvantitativně (výtěžek 99 %). Navíc se ukázalo, konečného výtěžku je možné dosáhnout již po jedné hodině.

Protože rovněž tradiční směs rozpouštědel pro SMCR tvořená toluenem a MeOH nebyla vhodná pro plánovaná SERS měření, provedli jsme série experimentů ve směsi MeOH/H₂O a EtOH/H₂O v různých poměrech. Rovněž jsme v některých experimentech upustili od přísad PPh₃ a zároveň byla snížena teplota na LT. I za takto změněných podmínek reakce stále probíhaly ve velmi dobrých stupních konverze (90 % a více – Tabulka 10). Vyzkoušeli jsme i amonné sole jako tetra-*n*-butyl fluoridu amonný (*n*-Bu₄NF) jako báze, avšak ta reakční směs výrazně zahušťovala, takže od jejího dalšího použití bylo upuštěno.

Tabulka 10: Experimentální podmínky při laboratorní teplotě a bez fosfinových ligandů.

báze	katalyzátor	rozpouštědlo	PPh ₃	teplota	konverze
K ₂ CO ₃	Pd(OAc) ₂	MeOH/H ₂ O 2:1	ano	55 °C	99 %
K ₂ CO ₃		EtOH/H ₂ O 2:1	ano	55 °C	99 %
K ₂ CO ₃		EtOH/H ₂ O 4:1	ne	LT	90 %
K ₂ CO ₃		EtOH/H ₂ O 1:4	ne	LT	90 %

6.1.2 Použití nanočástic s obsahem Pd jako katalyzátoru

Pd nanočástice

Předchozí experimenty prokázaly, že i bez přítomnosti fosfinových ligandů, nevodných rozpouštědel a za laboratorní teploty lze stále dosahovat vysokých výtěžků couplingové reakce. V dalším kroku jsme změнили typ katalyzátoru, místo palladnaté soli $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ jsme použili palladiové nanočástice (Pd NP). Vypočítaná koncentrace Pd NP o průměrné velikosti 3 nm ve 2 ml zásobního roztoku byla $c = 6,6 \cdot 10^{-6}$ M. Všechny experimenty byly provedeny za laboratorní teploty a také jsme vyzkoušeli různé báze (K_2CO_3 , KF, K_3PO_4). Výsledky jsou shrnuty v tabulce 11.

Tabulka 11: Experimentální podmínky při použití Pd NP jako katalyzátoru – vliv báze.

báze	katalyzátor	rozpouštědlo	PPh_3	teplota	konverze
K_2CO_3	Pd NP	Pd NP/EtOH 4:1	ne	LT	99 %
K_3PO_4					99 %
KF					90 %

Výsledky ukazují, že i při nahrazení tradičního katalyzátoru $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ palladiovými nanočásticemi jsme dosáhli velmi vysokých stupňů konverze. Rovněž jsme nepozorovali rozdíl mezi použitím uhličitanu a fosforečnanu draselného coby báze a v obou případech jsme dosáhli 99% konverze. Použitím KF poklesla konverze na 90%, což je stále srovnatelné s konverzí dosaženou pomocí $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ a klasicky využívané báze K_2CO_3 .

Bimetalické nanočástice

Po velmi dobrých výsledcích s Pd NP jsme testovali katalyzátor tvořený bimetalickými nanočásticemi. Vzhledem k přítomnosti plasmonického kovu (Ag či Au) byl předpoklad, že tyto systémy by mohly sloužit i jako vhodný SERS aktivní systém. Pro tyto účely jsme připravili bimetalické NP jak typu „core-shell“ s jádry tvořenými jak zlatem, tak i stříbrem, obalem tvořeným různě mocnými vrstvami palladia, tak typu „alloy“, ve kterých jsou oba kovy rovnoměrně promíchány. Příprava bimetalických koloidů, jejich složení a charakterizace pomocí SPE a TEM byly uvedeny v kapitole 5.3.5 a 5.3.6. Bimetalické NP byly použity jako katalyzátor i jako rozpouštědlo ve směsi s EtOH (4 ml příslušného koloidu a 1 ml EtOH).

V první sadě experimentů s částicemi „core-shell“ byl použit jako báze K_2CO_3 . Tabulka 12 uvádí dosažené konverze pro 4 druhy bimetalických koloidů. Pro žádný z koloidů nebyly

dosaženy stupně konverze vyšší než 80 %. Nejvyššího stupně konverze, 80 %, bylo dosaženo pro (Au)Pd-14 NP s teoretickým pokrytím povrchu zlata 4 vrstvami Pd (viz kapitola 5.3.5). Jestliže pokrytí kleslo na méně než 1 vrstvu – (Au)Pd-0,5 NP – dosáhl stupně konverze 50 %. Fakt, že SMCR probíhá na (Au)Pd bimetalických koloidech bez nutnosti ozařování laserem je v souladu s pracemi^{39,41} a naopak odporuje závěrům práce Feng a spol.⁴⁰. Feng a spol. totiž ve své práci tvrdí, že bez ozařování laserem při SERS měřeních v systému tvořeném fenylboronovou kyselinou, 4-bromothiofenolem a K₂CO₃ v přítomnosti bimetalických core-shell (Au)Pd nanočástic SMCR neprobíhá a celá reakce je řízena plasmonovou katalýzou pomocí horkých elektronů. Ještě nižších stupňů konverze bylo dosaženo pro nanočástice se stříbrným jádrem. V případě pokrytí povrchu méně než 1 vrstvou Pd bylo dle výsledků GC dosaženo pouze 5% konverze. Prakticky nebyl ve výsledné reakční směsi detekován nejen předpokládaný produkt bifenylyl, ale ani výchozí PhI. Vzhledem k tomu, že GC detekuje pouze molekuly v roztoku, případně adsorbované na povrchu NP, nikoli molekuly chemisorbované na povrchu NP, jsme usoudili, že PhI byl sorbován na povrchu stříbra a dále se neúčastnil žádné cross-couplingové reakce, a to ani možné bočné Ullmannovy reakce. U nanočástic s vyšším pokrytím stříbra palladiem k tomuto efektu nedocházelo a při teoretickém pokrytí Ag 2 vrstvami Pd bylo dosaženo srovnatelných výsledků jako pro (Au)Pd koloid plně pokrytý Pd. Nižší katalytická účinnost (Ag)Pd nanočástic může být rovněž způsobena větším rozdílem elektrochemických potenciálů obou kovů ($E_{Ag^+/Ag}^0 = 0.80\text{ V}$, $E_{Pd^{2+}/Pd}^0 = 0.92\text{ V}$, $E_{Au^{3+}/Au}^0 = 1.52\text{ V}$)⁸⁵, který ve větší míře způsobuje, že při přípravě těchto nanočástic dochází na povrchu Ag NP k redukci Pd iontů nejen vlivem redukčního činidla, ale i elektrochemickou výměnou. Tento jev, tj. obohacení povrchové vrstvy kovem o nižším elektrodovém potenciálu, než odpovídá teoretickému složení byl popsán pro (Ag)Au nanočástice⁸⁶, což se projeví zejména u malých pokrytí stříbra palladiem.

Tabulka 12: Výsledky testovacích reakcí na bimetalických „core-shell“ NP Suzuki-Miyaurova cross-couplingu.

báze	katalyzátor	rozpouštědlo	PPh ₃	teplota	konverze
K ₂ CO ₃	(Au)Pd-0,5 NP	NP/EtOH 4:1	ne	LT	50 %
K ₂ CO ₃	(Au)Pd-14 NP				80 %
K ₂ CO ₃	(Ag)Pd-0,5 NP				5 %
K ₂ CO ₃	(Ag)Pd-2 NP				50 %

Tabulka 13 shrnuje výsledky testování „*alloy*“ bimetalických nanočástic v poměru Au:Pd = 1:1 (AuPd-1:1 NP, viz kapitola 5.3.6) coby katalyzátorů. Testování probíhalo opět na systémech tvořených PhI a PBA, ale tentokrát jsme sledovali i vliv změny koncentrace a typu báze. Množství báze bylo měněno z původního přídávku 3 ekvivalentů (poměr koncentrace báze a PhI) na poloviční množství, tj. 1,5 ekvivalentu PhI. Složení rozpouštědla bylo stejné jako v případě „*core-shell*“ koloidů - 4 ml nanočástic a 1 ml EtOH. S původním množstvím K₂CO₃ coby báze bylo dosaženo pro AuPd-1:1 NP srovnatelných konverzí jako pro (Au)Pd-14 NP – 75 % oproti 80 %. Při snížení přídávku báze na polovinu došlo i ke snížení výtěžku reakce, což je rozpor s dříve publikovanými výsledky Lima a spol.⁸⁷ a Li a spol.²² neboť autoři uvádí, že dosáhli obdobných výtěžků i s 1,5 ekvivalentem báze. Nejvyšších výtěžků jsme dosáhli při použití K₂CO₃ jako báze. Při záměně kationtu báze z K⁺ na Cs⁺ došlo u vyšších ekvivalentů báze k poklesu výtěžku ze 75 % na 30 %, při polovičním množství báze byly rozdíly menší, 30 % oproti 25 %. NaOH jako báze se osvědčil nejméně. V množství 3 ekvivalentů poskytl výtěžek pouze 10 %. Při snížení množství na polovinu, klesl i výtěžek na polovinu (5 %).

Tabulka 13: Výsledky testovacích reakcí na bimetalických „*alloy*“ NP Suzuki-Miyaurova cross-couplingu.

báze	katalyzátor	rozpuštědlo	PPh ₃	teplota	konverze
K ₂ CO ₃ (1,5)	AuPd-1:1 NP	NP/EtOH 4:1	ne	LT	30 %
K ₂ CO ₃					75 %
Cs ₂ CO ₃ (1,5)					25 %
Cs ₂ CO ₃					30 %
NaOH (1,5)					5 %
NaOH					10 %

Poznámka – číselné hodnoty uvedené u báze značí počet ekvivalentů báze oproti jodbenzenu. Původní množství jsou 3 ekvivalenty.

Kromě výše uvedených bimetalických nanočástic typu „*alloy*“ v poměru Au:Pd = 1:1 jsme rovněž připravili nanočástice s poměrem Au:Pd 1:2 a 2:1. Koloid Au:Pd 1:2 jsme z experimentů rovnou vyřadili, neboť SPE spektrum (viz kapitola 5.3.6) se téměř nelišilo od spektra Pd NP a tudíž pro plánovaná SERS měření nebyl vhodný. Koloid Au:Pd 2:1 byl z hlediska SPE spektra (viz kapitola 5.3.6) nadějnější, neboť vykazoval slabý pás SPE s maximem při 506 nm, a proto jsme ho použili jako další testovací katalyzátor. Nejprve jsme provedli standardní reakci s PhI a PBA, poté jsme z důvodů identifikace případných produktů cross-couplingu a homocouplingu jako vstupní arylhalogenid použili i 4-jodanisol. Avšak výtěžky všech reakcí se

pohybovaly pod 20 %. Z tohoto důvodu jsme použití tohoto typu nanočástic pro plánovaná SERS měření opustili.

6.1.3 Vliv stárnutí NP na C-C reakce a příspěvek bočních reakcí

V průběhu experimentů jsme zjistili, že katalytická aktivita Pd NP i bimetalických koloidů je silně závislá na stáří koloidu. Vlivem stárnutí koloidů docházelo ve všech případech k výraznému poklesu katalytické aktivity, přičemž nejlepších výsledků z nanočásticových systémů jsme dosáhli pro Pd NP. Výsledky experimentů, ve kterých coby arylhalogenid byl použit 4-jodanisol jsou shrnuty v Tabulce 14.

Tabulka 14: Výtěžky reakcí PBA s 4-jodoanisolem na Pd a bimetalických „alloy“ koloidech v průběhu stárnutí koloidu.

katalyzátor	výtěžek						
	1.den	2.den	3.den	4.den	5.den	6.den	7.den
Pd NP	40 %	40 %	5 %	25 %	10 %	-	-
AuPd-1:1	10 %	5 %	5 %	< 5 %	1 %	-	-
AuPd-2:1	20 %	-	10 %	-	-	-	3 %

U všech reakcí katalyzovaných bimetalickými nanočásticemi docházelo k rychlejšímu poklesu katalytické aktivity než u palladiových nanočástic. Vzhledem k tomu, že byl namísto PhI použit 4-jodanisol, bylo možno stanovit příspěvek Ullmannovy reakce k reakci SMCR, Očekávaným produktem SMCR byl 4-methoxybifenyl, zatímco v případě Ullmannovy reakce, tj. reakce mezi 2 molekulami 4-jodanisolu, 4,4'-dimethoxybifenyl. Příspěvek Ullmannovy reakce nepřesahoval v žádném experimentu 5 %. V rámci testovacích experimentů jsme rovněž použili 4-jodanilin (PIAN), nicméně testovací reakce neposkytly žádné produkty cross-coupling ani homocoupling reakcí.

Pro stejnou šarži koloidu AuPd-1:1 v rámci 1. dne po přípravě jsme provedli následující kontrolní reakce pro zjištění příspěvku Ullmannovy reakce vůči SMCR, výsledky jsou shrnuty v tabulce 15:

Tabulka 15: Kontrolní reakce pro určení příspěvku Ullmannovi reakce.

reakce	báze	katalyzátor	výtěžek
A	NaOH	AuPd 1:1	5 %
B	z přípravy	AuPd 1:1	0 %
Suzuki	NaOH	AuPd 1:1	35 %

6.1.4 Použití Au a Ag nanočástic s přidavkem Pd²⁺ sole pro SMCR

V rámci předchozích testovacích experimentů jsme prokázali, že je možné cross-couplingové reakce provádět ve vodných prostředích s přidavkem EtOH, bez nutnosti zahřívání reakční směsi na vysokou teplotu, a s použitím NP obsahujících palladium. Avšak žádný z testovaných systémů tvořených Pd NP nebo bimetalickými koloidy neposkytl SERS studovaných molekul a produktů reakcí, tj. nebyly SERS aktivní.

Jako alternativní řešení byl připraven systém, ve kterém byla coby rozpouštědlo použita směs vody a Au koloidu. Směs byla v několika testovacích reakcích tvořena 2 ml zlatých nanočástic, 2 ml destilované vody a 1 ml EtOH, popřípadě 4 ml AuNP a 1 ml EtOH. Jako reagující látky byla opět použita dvojice PhI a PBA. Tento systém jsme zamýšleli použít jako SERS aktivní systém, ve kterém se ionty Pd²⁺ budou sorbovat na povrch nanočástice, a nebude probíhat elektrochemická záměna, jako by tomu bylo u systému se stříbrnými nanočásticemi. V rámci experimentů se ukázalo, že v těchto systémech s Au koloidem nedocházelo k vzniku palladiové černi, tedy k vyredukování Pd²⁺ katalytických center. Celkově tyto systémy byly po katalytické stránce hodnoceny jako vynikající, jak ukazuje tabulka 16. Výtěžky, kterých bylo dosaženo jsou srovnatelné s těmi, které byly získány při použití Pd NP nebo Pd(OAc)₂ coby katalyzátorů, byť o něco pomaleji.

Tabulka 16: Výtěžky reakcí PBA s 4-jodoanisolem na Au NP s přidavkem palladnaté sole s různými rozpouštědly.

báze	katalyzátor	rozpouštědlo	PPh ₃	teplota	konverze
K ₂ CO ₃	Pd(OAc) ₂	AuNP/H ₂ O/EtOH 2:2:1	ne	LT	99 %
K ₂ CO ₃	Pd(OAc) ₂	AuNP/EtOH 4:1	ne	LT	90 %

Při testování výše uvedeného systému na Au koloidu se však ukázalo, že ani při excitaci 633 nebo 780 nm není dosahováno takového SERS zesílení, aby bylo možno jednoznačně identifikovat vznikající produkty. Proto byl nakonec pro vlastní SERS monitorování průběhu SMCR nahrazen Au koloid AgNH koloidem při zachování stejného množství přidávaných Pd²⁺ iontů (ve formě K₂PdCl₄). V testovacích experimentech na AgNH koloidu byly jako arylhalogenidy použity PIAnisol a IBN a jako arylboronová kyselina PBA. Za bázi jsme použili K₂CO₃ (Tabulka 17). I v tomto případě, byly výtěžky reakcí vysoké a pohybovaly se okolo 90 % s malým množstvím BF, který vznikl díky homocouplingu PBA.

Tabulka 17: Výtěžky reakcí PBA s různými arylhalogenidy na Ag NP s přidavkem palladnaté sole.

arylhalogenid	báze	katalyzátor	rozpouštědlo	PPh ₃	teplota	konverze
PIAnisol	K ₂ CO ₃	K ₂ PdCl ₄	AgNP/EtOH 4:1	ne	LT	90 %
IBN	K ₂ CO ₃	K ₂ PdCl ₄	AgNP/EtOH 4:1	ne	LT	90 %

6.2 Sledování Suzukiho-Miyaurovy C-C reakce pomocí SERS spektroskopie

Pro studium SMC reakcí byly jako reaktanty vybrány deriváty benzenu mající v *para* poloze skupiny umožňující buď dobrou elektrostatickou interakci mezi molekulou a nanočásticí anebo přímou chemisorpci molekuly na nanočástici. Při vzniku biarylu z reaktantů vzniká nově C-C mezikruhová (inter-ring) vazba, která se ve vibračních spektrech projevuje valenční (stretching) vibrací v oblasti cca 1280-1290 cm⁻¹ v závislosti na typu funkčních skupin vázaných na aromatických kruzích. Nově se objevující vibrační pás v této oblasti je tedy jasným indikátorem vzniku nové C-C vazby mezi aromatickými kruhy. Ostatní oblasti Ramanových spekter jsou pro sledování SMCR méně výhodné, neboť (i) pásy v oblasti deformačních vibrací jsou u tohoto typu molekul v Ramanových spektrech obvykle výrazně slabší než v oblasti valenčních vibrací, (ii) jak v oblasti dýchacích vibrací (okolo 1000 cm⁻¹), (iii) tak v oblasti valenčních CC vibrací (1500-1600 cm⁻¹) dochází k překryvům vibračních módů reaktantů a produktů, (iv) v oblasti valenčních CH vibrací (3000 cm⁻¹ a výše) se opět signál produktu a výchozích látek překrývají.

Abychom identifikovali různé produkty vznikající couplingovými reakcemi na povrchu PNP, nejprve jsme proměřili SERS spektra reaktantů a rovněž, bylo-li to možné, i modelových sloučenin produktů. Biaryly, které byly předpokládány produkty SMCR reakcí byly buď zakoupeny, nebo syntetizovány Schlenkovou technikou a charakterizovány rovněž pomocí GC, NMR a Ramanovy spektroskopie. Všechny studované látky byly změřeny v pevném stavu při excitaci 780 nm. SERS spektra čistých látek i reakčních směsí byla obvykle (není-li uvedeno jinak) měřena při excitaci 532 nm. Obvyklé množství (není-li uvedeno jinak) látky přidávané k 1 ml AgNH koloidu bylo 10 µl 16mM roztoku. Rovněž byla vypočtena teoretická Ramanova spektra jednotlivých reaktantů umožňující přiřazení sledovaných vibračních módů.

Pro jednodušší orientaci v textu uvádí tabulka 18 názvy a zkratky studovaných látek.

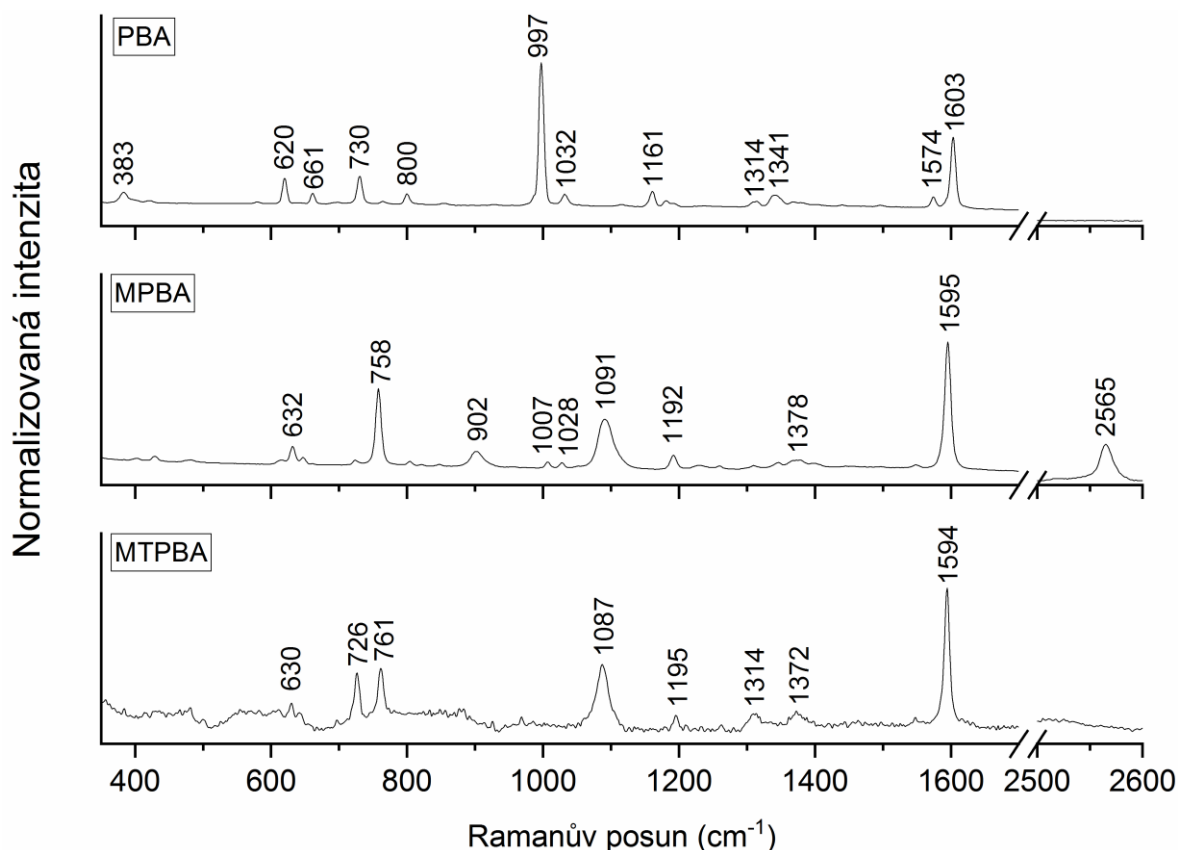
Tabulka 18: Přehled názvů a zkratk studovaných molekul.

Arylboronové kyseliny	
fenylboronová kyselina	PBA
4-merkaptofenylboronová kyselina	MPBA
4-(methylthio)fenylboronová kyselina	MTPBA
Arylhalogenidy	
jodbenzen	PhI
4-jodanilin	PIAN
4-jodanisol	PIAnisol
4-jodbenzonitril	IBN
4-bromthiofenol	BTP
Produkty	
bifenylyl	BF
[1,1'-bifenylyl]-4,4'-dithiol	BFDT
[1,1'-bifenylyl]-4-thiol	BFT
[1,1'-bifenylyl]-4-karbonitril	BF-CN
4'-methylsulfanylyl-4-bifenylylkarbonitril	MeS-BF-CN

6.2.1 Modelové sloučeniny

6.2.1.1 Arylboronové kyseliny

V případě arylboronových kyselin jsou vibrační pásy charakteristické pro boronovou skupinu v Ramanových oproti IČ spektrům velice slabé. Příspěvky těchto vibrací jsou ve spektrech látek v pevném stavu v oblasti 1310-1380, ~1180 a ~1030 cm^{-1} , v závislosti na ostatních substituentech se vlnočty mohou mírně lišit (Obrázek 18). V případě MTPBA v pevném stavu (Obrázek 18) bylo Ramanovo spektrum potlačeno silným fluorescenčním pozadím, které bylo korigováno funkcí v programu Omnic, originální spektrum MTPBA je přiloženo v příloze 11. Ve spektrech boronových kyselin v pevném stavu dochází k posunu dýchací vibrace aromatického jádra z 997 na 1007 cm^{-1} vlivem navázání SH, popřípadě S-CH₃ v para poloze (Obrázek 18). C-S vibrace se nachází okolo ~1090 cm^{-1} , její přesná hodnota je opět ovlivněna další substitucí na síře.

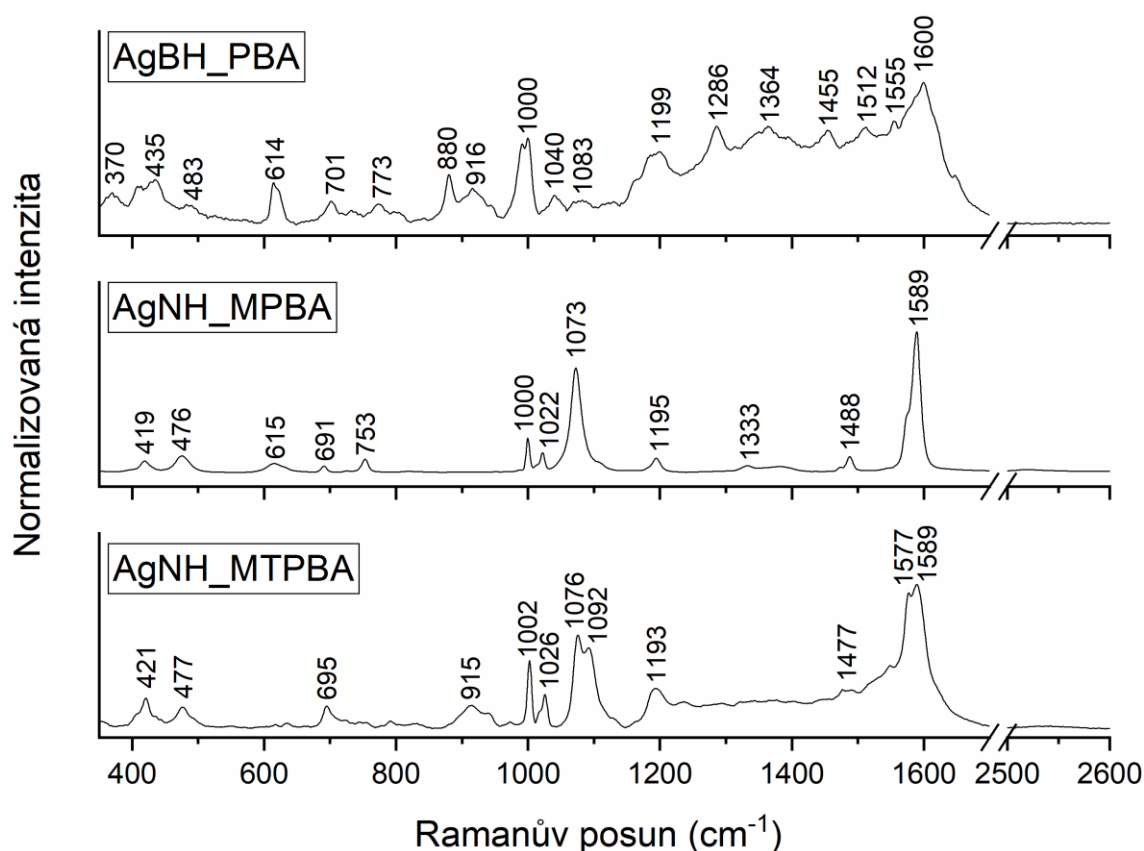


Obrázek 18: Ramanova spektra arylboronových kyselin v pevném stavu, 780 nm excitace.

SERS spektrum PBA (Obrázek 19) se nepodařilo získat ze systému s AgNH (hydroxylaminem redukováného) koloidu, ale získali jsme jej ze systému stříbrného AgBH koloidu (redukováného borohydridem) a ethanolového roztoku PBA v koncentracích uvedených v kapitole 5.4.1. Protože přidavkem PBA nedocházelo k agregaci koloidu, byl vzorek zagregován pomocí 10 μ l 1M NaOH. PBA se prakticky na povrch Ag NP neadsorbuje, ale v bazickém prostředí v případě AgBH koloidu dochází zřejmě k interakci boronové skupiny s boráty na povrchu NP a SERS spektrum je pak možno získat.

Pro získání SERS spekter MPBA a MTPBA (Obrázek 19) jsme použili AgNH koloid. Protože ani v případě MTPBA nedocházelo přidavkem kyseliny ke koloidu k agregaci, bylo opět přidáno 10 μ l 1M NaOH, coby aggregačního činidla. Při adsorpci SH substituovaných derivátů PBA (tj. MPBA) docházelo k vymizení SH valenční vibrace při 2565 cm^{-1} a SH deformační vibrace při ~902 cm^{-1} (Obrázky 18 a 19), což svědčí pro vazbu atomem síry k povrchu Ag NP.⁸⁸

V SERS spektrech boronových kyselin se za různých experimentálních podmínek často objevoval dublet okolo ~ 1000 a ~ 1020 cm^{-1} s různou relativní intenzitou vůči ostatním pásům. Postupem uvedeným v kapitole 6.2.2 jsme zjistili, že tento dublet nepřísluší arylboronovým kyselinám, ale deboronovaným sloučeninám (MPBA \rightarrow thiofenol a MTPBA \rightarrow thioanisol). A jeho přítomnost je silně závislá na použité excitační vlnové délce. Výše uvedený dublet byl ve spektrech MPBA nalezen v několika publikovaných pracích^{89–91,88}, v některých případech se jeho původ autoři ani nesnažili objasnit^{89,90}. Jiní autoři jej chybně přiřadili boronové skupině^{91,92,39}. V případě MTPBA (Obrázek 19) dublet při 1076 a 1092 cm^{-1} patří vibraci $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-S}$ a $\text{C}_{\text{Me}}\text{-S}$.

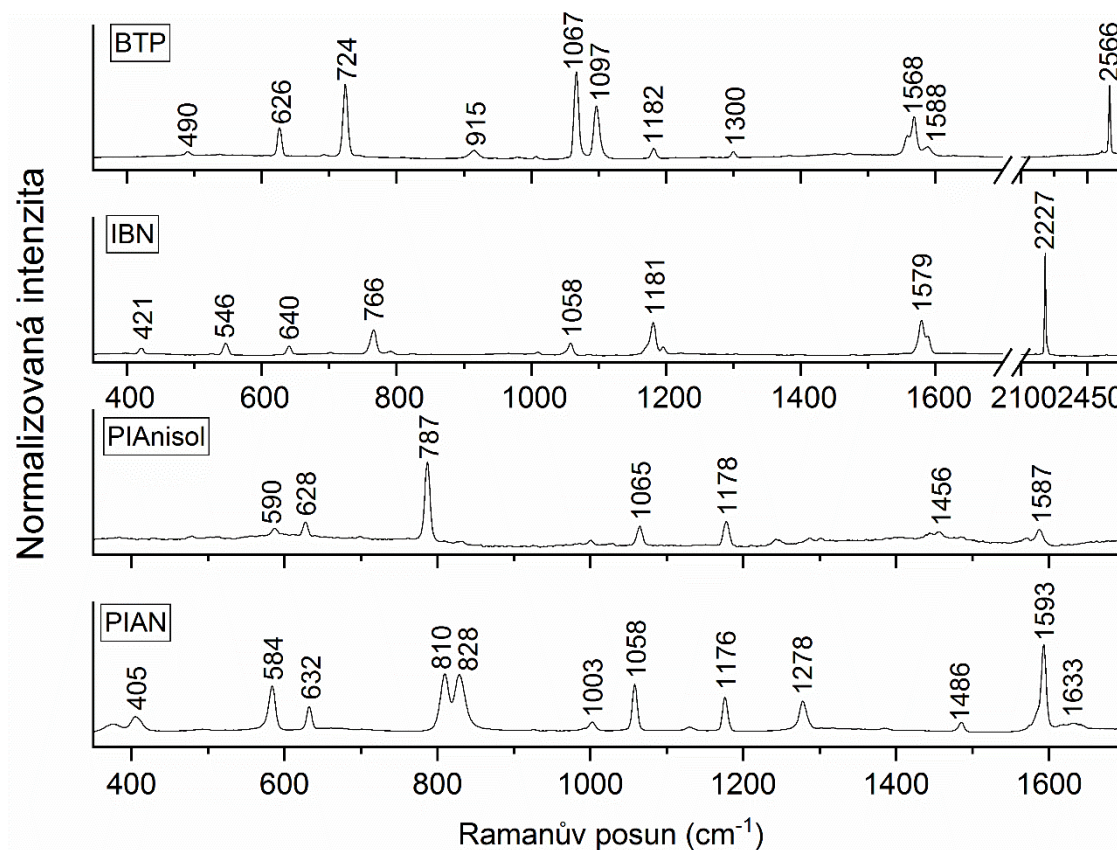


Obrázek 19: SERS spektra arylboronových kyselin, 532 nm excitace.

6.2.1.2 Arylhalogenidy

Pro Ramanova spektra arylhalogenidů (Obrázek 20) je charakteristický silný pás v oblasti 230–300 cm^{-1} příslušející zejména valenční vibraci C-X^{93} . Vymizení tohoto pásu ve spektrech je tedy jedním z projevů rozštěpení této vazby. Při měření SERS spekter na AgNH koloidu, zejména při excitaci 780 nm dochází však k překryvu těchto pásů s velmi silným pásem Ag-Cl vibrace⁹⁴ při 240 cm^{-1} a proto není tento pás zcela jednoznačně použit ke sledování průběhu

reakcí arylhalogenidů na povrchu Ag NP. V pevném stavu jsou dýchací vibrace u těchto sloučenin velmi málo intenzivní, naopak velmi intenzivní jsou vibrace nitrilové (2227 cm^{-1}) a thiolové skupiny (2556 cm^{-1}) (Obrázek 20).



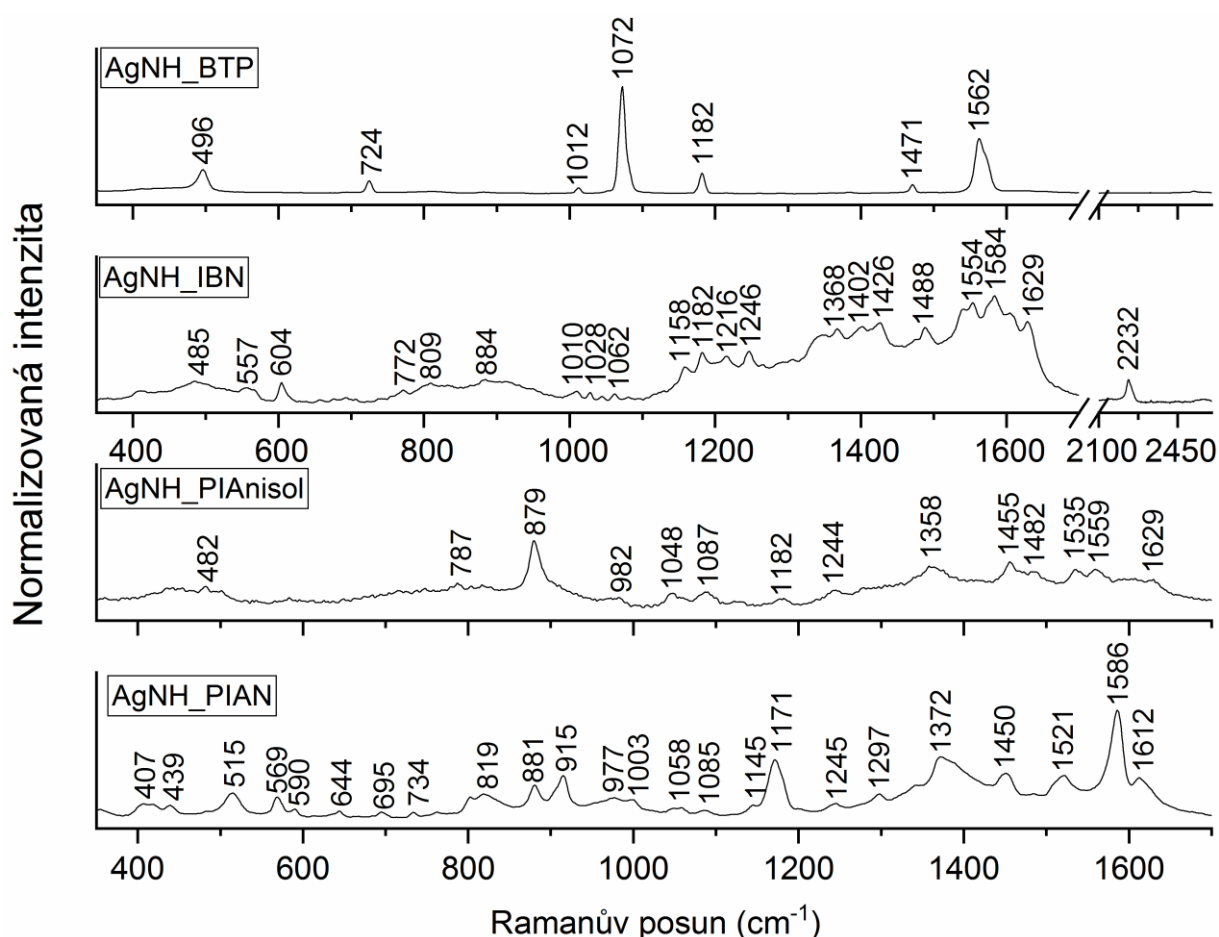
Obrázek 20: Ramanova spektra arylhalogenidů v pevném stavu, 780 nm excitace.

SERS aktivní systémy arylhalogenidů byly získány přidavkem příslušné látky rozpuštěné v EtOH k AgNH koloidu dle poměrů uvedených v kapitole 5.4.1 a agregovány pomocí 10 μl 1M NaOH (Obrázek 21). Agregace pomocí NaOH byla nutná i v případě systému tvořeném AgNH a BTP, ačkoli BTP obsahuje SH skupinu s vysokou afinitou ke stříbru. Atom bromu v para poloze bránil jeho chemisorpci. Po zvýšení pH již bylo získáno kvalitní SERS spektrum BTP (Obrázek 21).

V případě IBN může být sloučenina adsorbována na povrch NP pomocí volného elektronového páru na atomu dusíku nebo π -systémem $\text{C}\equiv\text{N}$ skupiny.^{95,96} Pro získání SERS spektra bylo, stejně jako u BTP, nutné docílit agregace systému pomocí přídatku NaOH. Protože se ve spektrech neobjevily pásy charakteristické pro aromatické karboxylové kyseliny^{93,97} byla vyloučena přeměna nitrilové skupiny na karboxylovou skupinu během SERS

měření. Přesto je spektrum IBN velmi „bohaté“ na vibrační pásy oproti jiným arylhalogenidům. Nemůžeme tedy zcela vyloučit, že na povrchu Ag NP neprobíhají i některé boční reakce. Proto ještě plánujeme reakci IBN na Ag NP věnovat mimo rámec této diplomové práce. I přes tyto možné boční reakce se v další práci IBN osvědčil jako vhodný substrát pro SMCR probíhající na Ag NP koloidech.

V SERS spektrech PIANisol a PIAN je patrný i pásy EtOH (880 cm^{-1}), ve kterém jsou byly reaktanty rozpuštěny (Obrázek 21), což svědčí o výrazně slabším SERS spektrálním zesílení těchto látek oproti SERS spektru BTP. Slabší SERS signál PIANisolu je možno vysvětlit absencí dobře interagující funkční skupiny s Ag NP. V SERS spektru PIANu jsou rovněž patrné pásy příslušející azosloučeninám^{93,98,99} (1450 , 1145 a 1003 cm^{-1}) a předpokládáme, že dochází i ke vzniku nejspíše oligomerů typu polyanilinu. Z těchto důvodů byly PIAN a PIANisol vyřazeny z následných SERS měření SMCR.



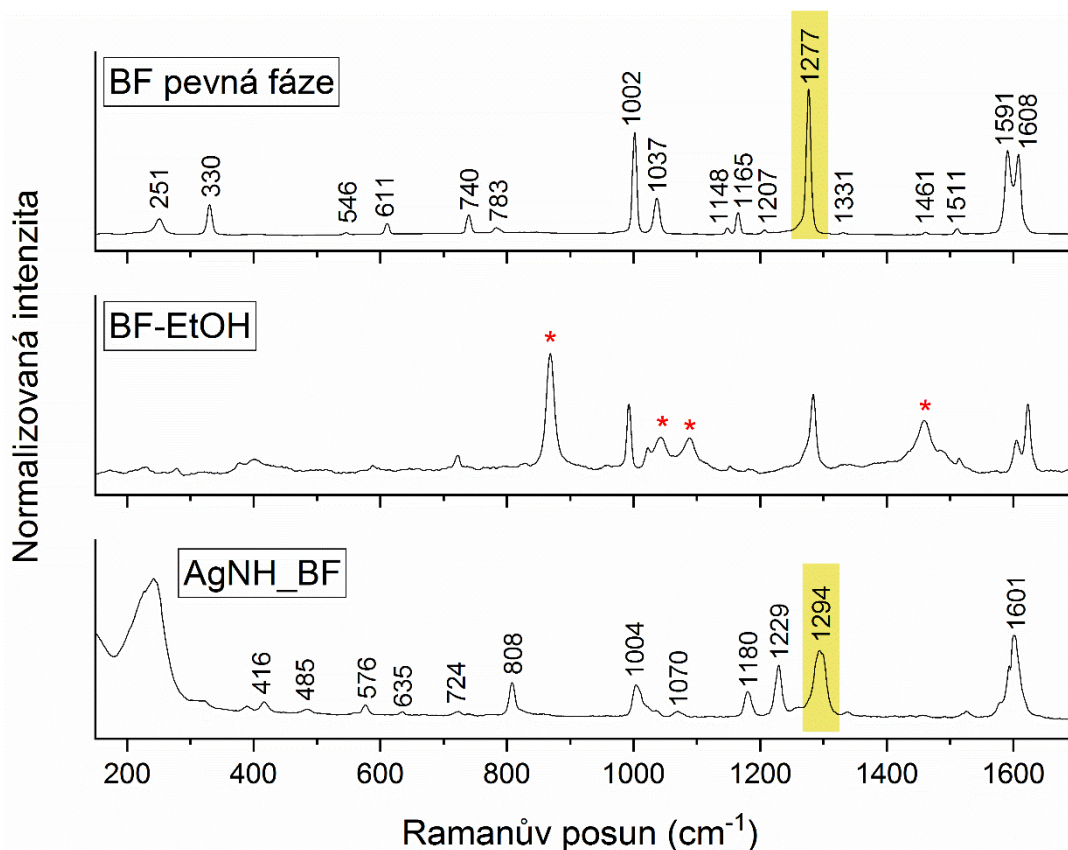
Obrázek 21: SERS spektra arylhalogenidů, 532 nm excitace.

6.2.1.3 Biarylové sloučeniny

Základní modelovou sloučeninou produktů SMCR je bifenylyl (BF). Na obrázku 22 je uvedeno vzorové spektrum BF měřené v pevné fázi při excitaci 780 nm. Přiřazení jednotlivých vibračních módů k vibračním pásům v pevném stavu je shrnuto v tabulce 19.^{100,101} Dále bylo změřeno Ramanovo spektrum bifenyly v ethanolu (100 mM) s excitací 780 nm, viz Obrázek 22. Spektra bifenyly v pevné fázi a v roztoku EtOH se výrazně nelišila z hlediska poloh jednotlivých pásů, lišila se jen z hlediska relativních intenzit pásů. V případě nesubstituovaného bifenyly se pás sledované inter-ring CC vibrace nacházel při 1277 cm⁻¹.

Tabulka 19: Přiřazení jednotlivých vibrací v molekule bifenyly v pevné fázi při excitaci 780 nm.^{100,101}

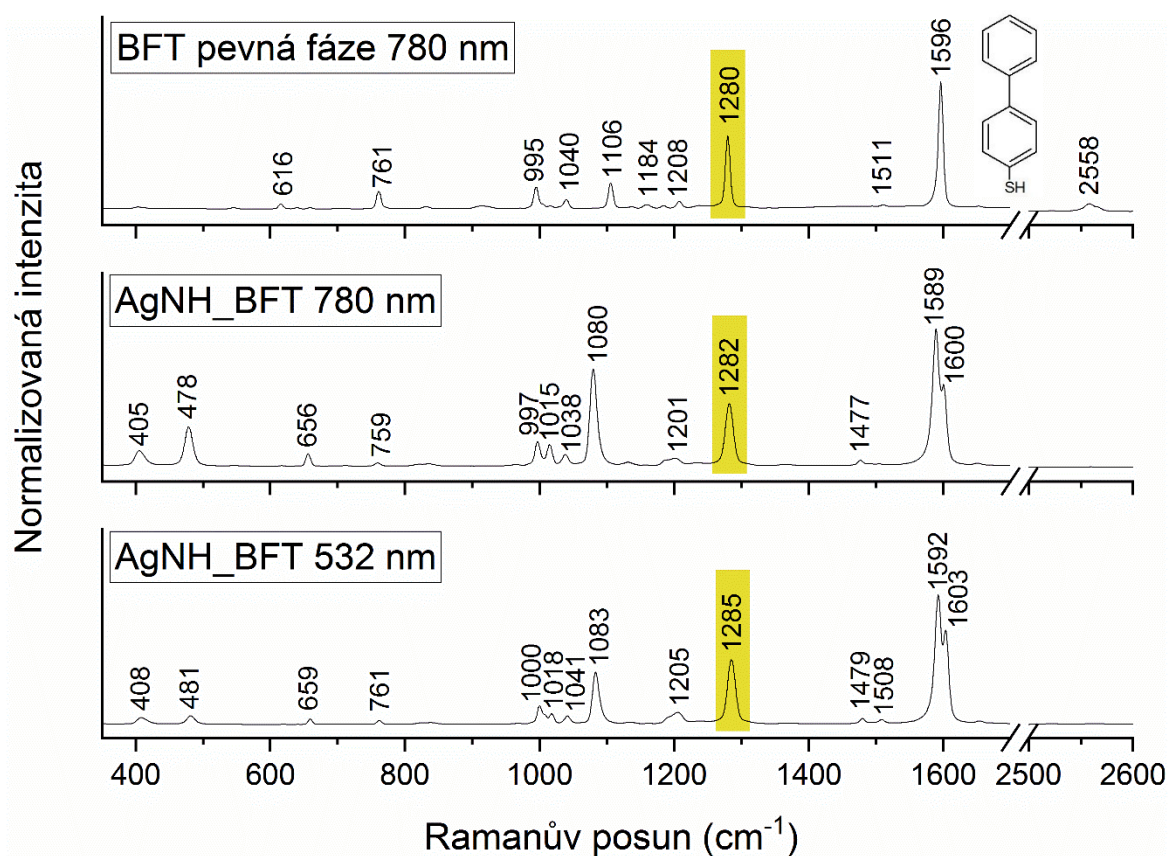
vlnočet (cm ⁻¹)	vibrace	vlnočet (cm ⁻¹)	vibrace	vlnočet (cm ⁻¹)	vibrace
1608 s	CC ring	1207 vw	CH bend	740 m	CC ring
1591 s	CC ring	1165 m	CH bend	611 w	CC ring
1511 w	CC ring	1148vw	CH bend	546 vw	CH bend
1461 vw	CC ring	1037 m	CH bend	330 m	Ar-Ar shear
1331 vw	CC ring	1002 vs	Ring breath	251 w	Ar-Ar shear
1277 vs	Ar-Ar str	783 w	CH bend		



Obrázek 22: Spektrum bifenyly (BF) v pevné fázi, v roztoku EtOH (100 mM) a SERS na AgNH při excitaci 780 nm, pásy označené * jsou pásy EtOH. Žlutě označený pás je sledovaná inter-ring vibrace aromatických kruhů.

Vzhledem k tomu, že BF je hydrofobní molekula, kterou je velmi obtížné adsorbovat na povrch Ag NP, bylo nakonec SERS spektrum (Obrázek 22) získáno tak, že byl krystalek BF na několik hodin zalit 1 ml AgNH koloidu. Poté, co koloid zagregoval, byly agregáty odsáty ze dna vialky a z nich bylo získáno SERS spektrum BF (Obrázek 22). V takto získaném SERS spektru BF (AgNH_BF) jsou některé pásy posunuty vlivem interakce aromatických kruhů s Ag povrchem vůči volnému BF. Předpokládáme, že adsorbovaný BF leží rovinou kruhů rovnoběžnou s povrchem nanočástice.¹⁰²

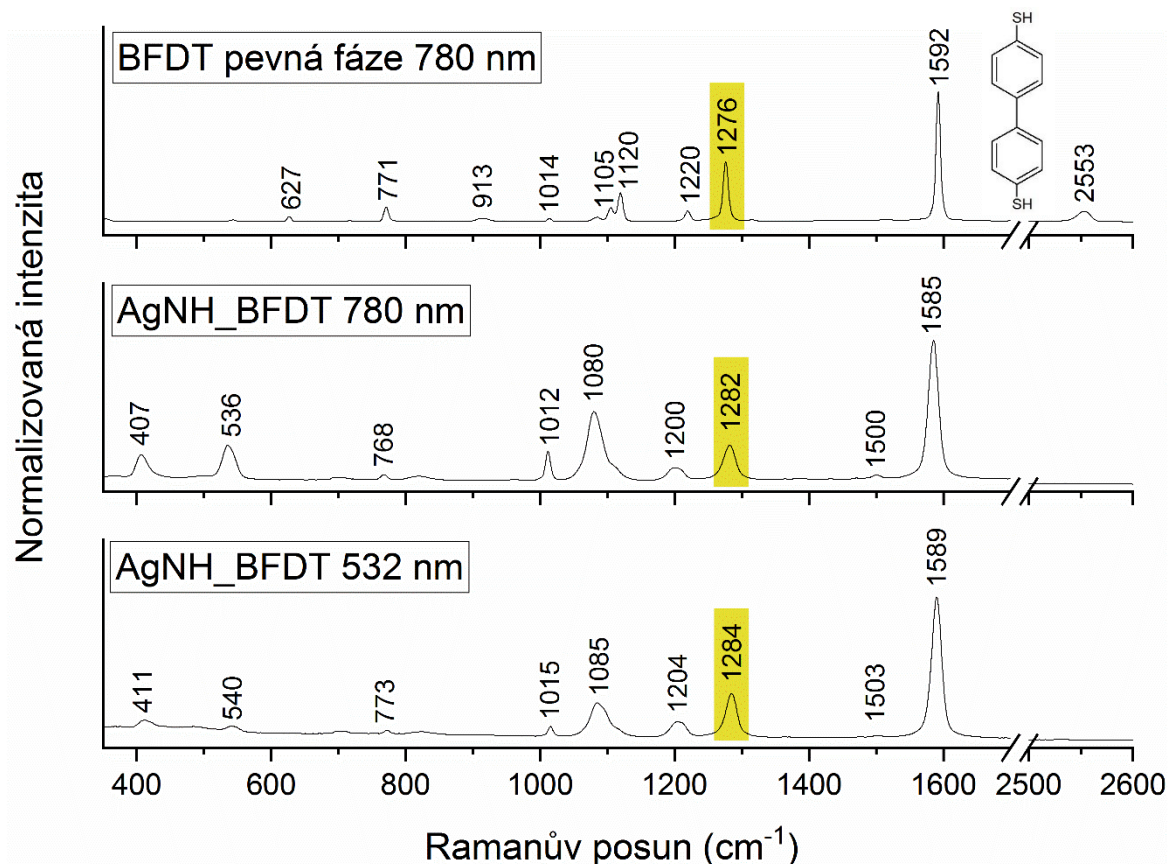
Dále byla změřena Ramanova spektra [1,1'-bifenyl]-4-thiolu (BFT)^{103,104} v pevné fázi při excitaci 780 nm a SERS spektra BFT adsorbovaného na AgNH koloidu při excitaci 532 a 780 nm (Obrázek 23). V případě Ramanových spekter BFT v pevné fázi se pás C-C vibrace mezi aromatickými kruhy nachází při 1280 cm⁻¹. V SERS spektrech BFT na Ag NP dochází ke štěpení vibrace 1596 cm⁻¹, odpovídající CC valenční vibraci kruhů, na dublet ~1590 a ~1600 cm⁻¹. Pás spojený s vibrací C-S, který se v pevné fázi nachází při 1106 cm⁻¹ se v SERS spektrech posouvá k ~1080 cm⁻¹. Další změnou je přítomnost tripletu v oblasti dýchací vibrace 995-1040 cm⁻¹ u BFT adsorbovaného na Ag NP oproti dubletu pro BFT v pevné fázi. V SERS spektrech BFT na Ag NP mizí pás okolo 2550 cm⁻¹, který patří S-H vibraci, BFT je tedy kompletně chemisorbován na povrchu NP.



Obrázek 23: Ramanova a SERS spektra BFT s vloženým obrázkem molekuly.

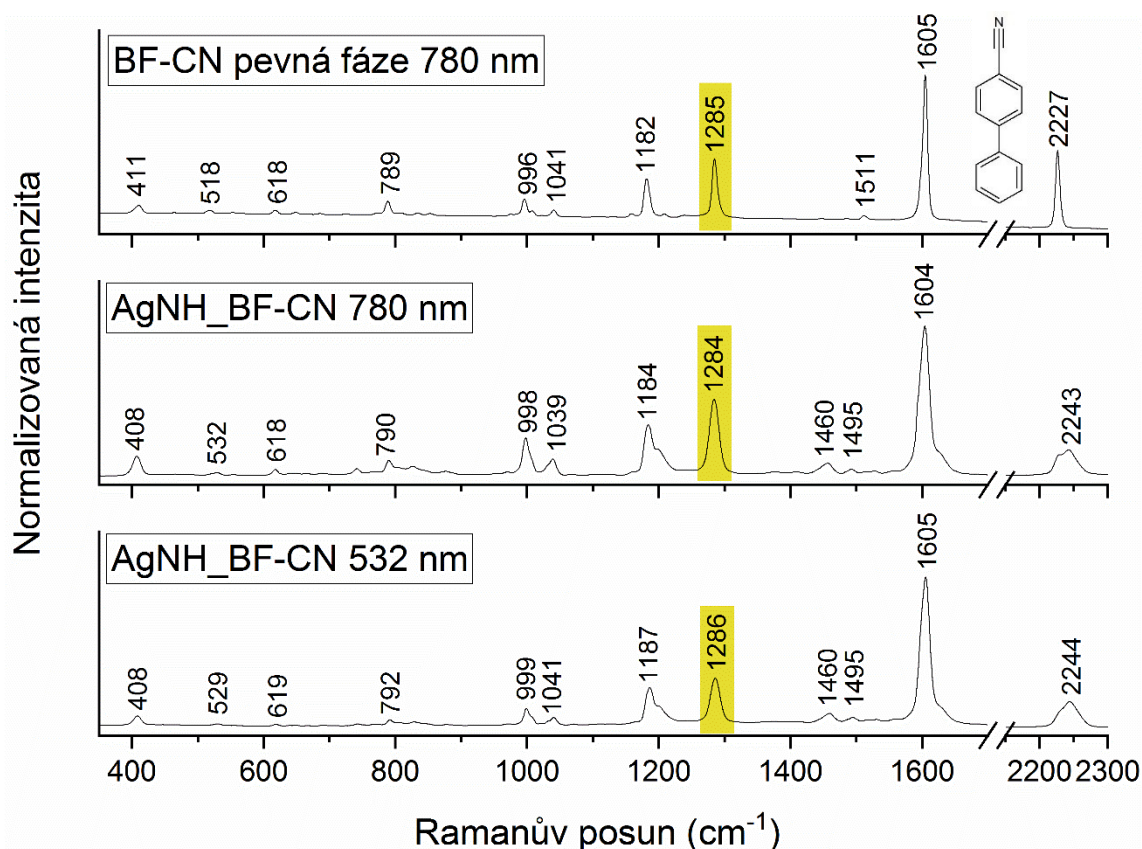
Na obrázku 24 jsou uvedena Ramanova spektra [1,1'-bifenyl]-4,4'-dithiolu (BFDT)^{103,105,106} v pevné fázi při excitaci 780 nm a SERS spektra v systému s AgNH koloidem při excitaci 532 a 780 nm. Pás C-C vibrace mezi aromatickými kruhy, který se v případě BFDT v pevné fázi nachází okolo 1276 cm⁻¹ se vlivem adsorpce na povrch Ag NP posouvá cca o 7 cm⁻¹ směrem k vyšším vlnovým číslům. Dublet 1105 a 1120 cm⁻¹ spojený s C-S vibrací v pevné fázi se mění při sorpci na Ag NP na širší pás ~1080 cm⁻¹. V SERS spektrech BFDT, podobně jako u

ostatních reaktantů s SH skupinou po adsorpci na Ag NP není pozorovatelný pás $\sim 2550\text{ cm}^{-1}$ spojený s valenční S-H vibrací. BFDT je tedy kompletně sorbován na povrchu NP.



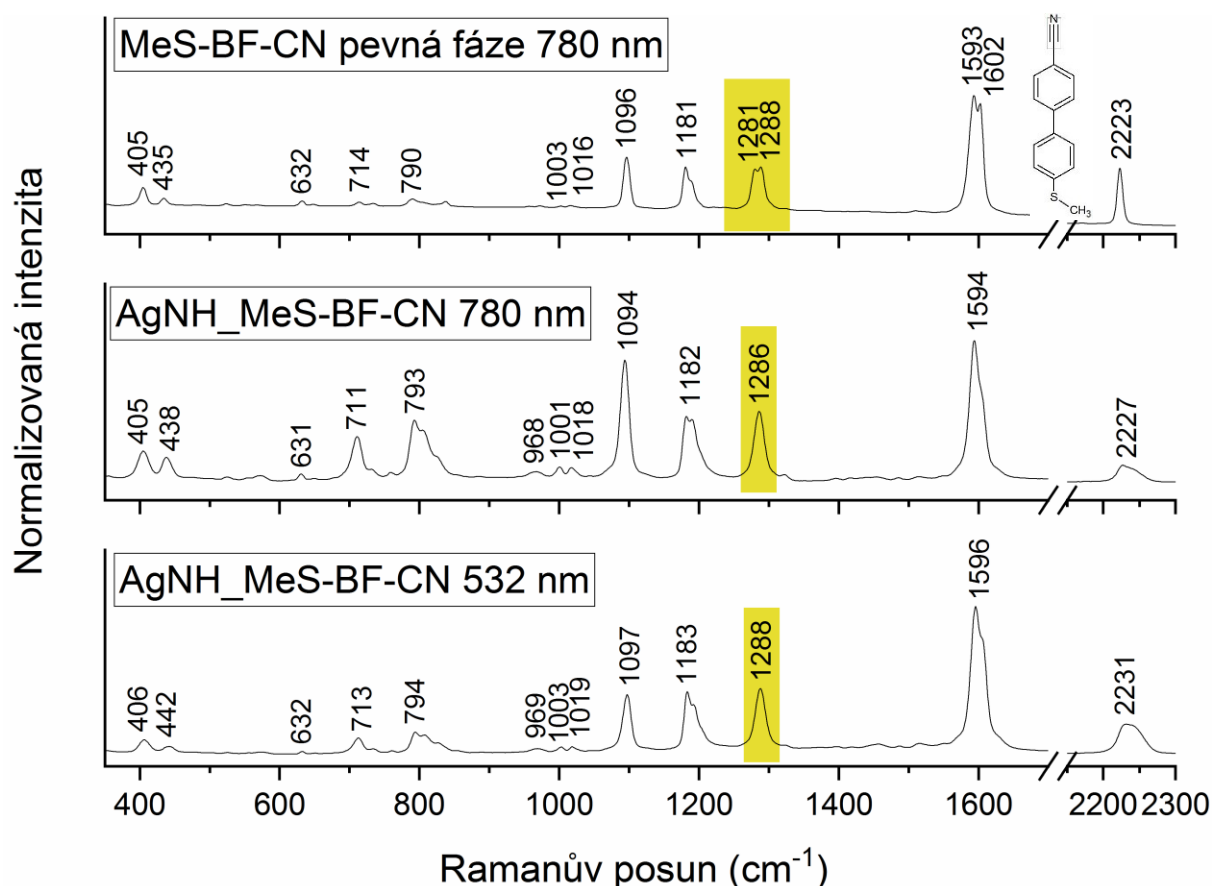
Obrázek 24: Ramanova a SERS spektra BFDT s vloženým obrázkem molekuly.

Na obrázku 25 je uvedeno Ramanovo spektrum [1,1'-bifenyyl]-4-karbonitrilu (BF-CN), který jsme si připravili, v pevné fázi při excitaci 780 nm a SERS spektrum BF-CN adsorbovaného na AgNH koloidu při excitacích 532 a 780 nm. V případě BF-CN se pás C-C vibrace mezi aromatickými kruhy nachází okolo 1285 cm^{-1} a adsorpcí na povrch Ag NP nedochází k jeho posunu. Vlivem interakce s povrchem Ag NP dochází k výraznému posunu a rozšíření pásu $\text{C}\equiv\text{N}$ vibrace ($2227 \rightarrow 2243\text{ cm}^{-1}$) oproti spektru v pevné fázi. BF-CN se pravděpodobně adsorbuje na povrch NP pomocí volného elektronového páru na atomu dusíku nebo π -systémem $\text{C}\equiv\text{N}$ skupiny.⁹⁵



Obrázek 25: Ramanova a SERS spektra BF-CN s vloženým obrázkem molekuly.

Na obrázku 26 jsou uvedena Ramanova spektra 4'-(methylsulfanyl)-[1,1'-bifenyl]-4-karbonitrilu (MeS-BF-CN), který jsme si připravili, v pevné fázi při excitaci 780 nm a SERS spektra na AgNH koloidu při excitacích 532 a 780 nm. V případě MeS-BF-CN se pás C-C vibrace mezi aromatickými kruhy nachází okolo 1288 cm^{-1} a adsorpcí na povrch Ag NP se prakticky neposouvá. Podobně jako u BF-CN, ale v menší míře, dochází v SERS měřeních k posunu a zároveň výraznému rozšíření pásu $\text{C}\equiv\text{N}$ vibrace ($2223 \rightarrow 2230\text{ cm}^{-1}$). MeS-BF-CN je pravděpodobně adsorbován na povrch Ag NP opět pomocí volného elektronového páru na atomu dusíku nebo π -systémem $\text{C}\equiv\text{N}$ skupiny jako v případě BF-CN. Zároveň ale musí docházet i k interakci atomu S s povrchem Ag NP, neboť MTPBA se rovněž na AgNH adsorbuje (Obrázek 16). Následkem toho je pravděpodobně adsorbován v tzv. „flat“ orientaci neboli v poloze v níž jsou aromatické kruhy rovnoběžné s povrchem Ag NP. Tuto domněnku podporuje fakt, že v SERS spektrech MeS-BF-CN dochází k silnému zesílení mimorovinných CC a CH vibrací v oblasti $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, což svědčí pro *flat* orientaci molekuly.



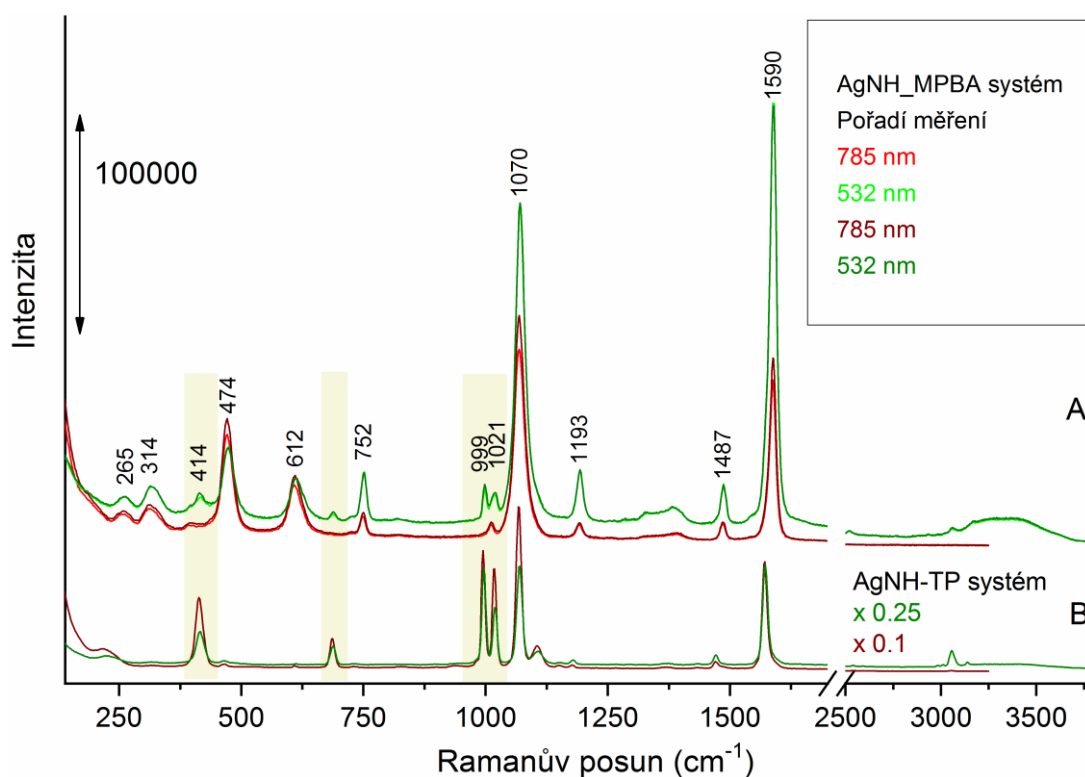
Obrázek 26: Ramanova a SERS spektra MeS-BF-CN s vloženým obrázkem molekuly.

6.2.2 Reakce MPBA na Ag NP

Při měření SERS spekter MPBA kyseliny v roztocích při excitaci 532 nm byly pozorovány pásy 419 cm^{-1} , 690 cm^{-1} , dublet 999 a 1021 cm^{-1} a raménko (shoulder) při 1571 cm^{-1} jejichž relativní intenzita se oproti ostatním pásům v různých vzorcích a za různých experimentálních nastavení měnila. Rovněž v literatuře, kde byla nalezena SERS spektra MPBA, byla pozorována různá intenzita těchto pásů. Při dalších měřeních bylo zjištěno, že v případě měření na 780 nebo 785 nm tyto pásy pozorovatelné nejsou, nezávisle na tom, zda vzorek byl, či nebyl při předchozím měření v $1,0\text{ cm}$ kyvetě vystaven excitaci 532 nm.

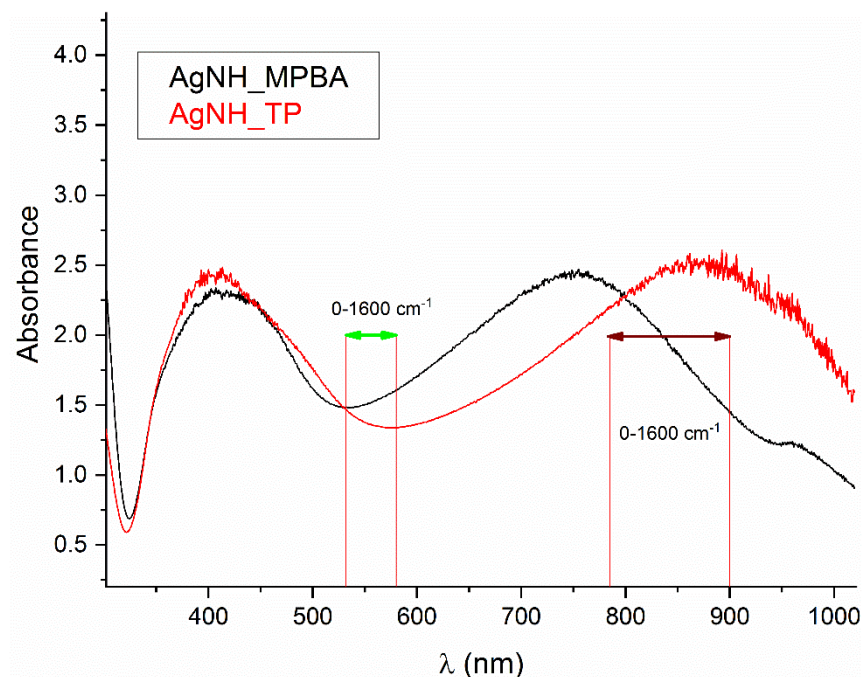
Obrázek 27A zobrazuje následující experiment: Byl připraven čerstvý vzorek AgNH_MPBA a změřen nejprve při plném výkonu (38mW) na 785 nm (červené spektrum, obrázek 27A). Po cca 100 s byla přepnuta excitace na 532 nm a změřeno opět spektrum (světle zelené), poté bylo ihned změřeno spektrum při excitaci 785 nm (vínové) a znovu 532 nm (tmavě zelené). Výše uvedené pásy byly pozorovatelné pouze při excitacích 532 nm, nikoli 785 nm. Další rozbor prokázal, že se jedná o pásy thiofenolu (benzenthionu, TP)⁸⁹, jehož spektrum

je 4'-(methylsulfanyl)-[1,1'-bifenyl]-4-karbonitril uvedeno na obrázku 27B při obou excitačních vlnových délkách.



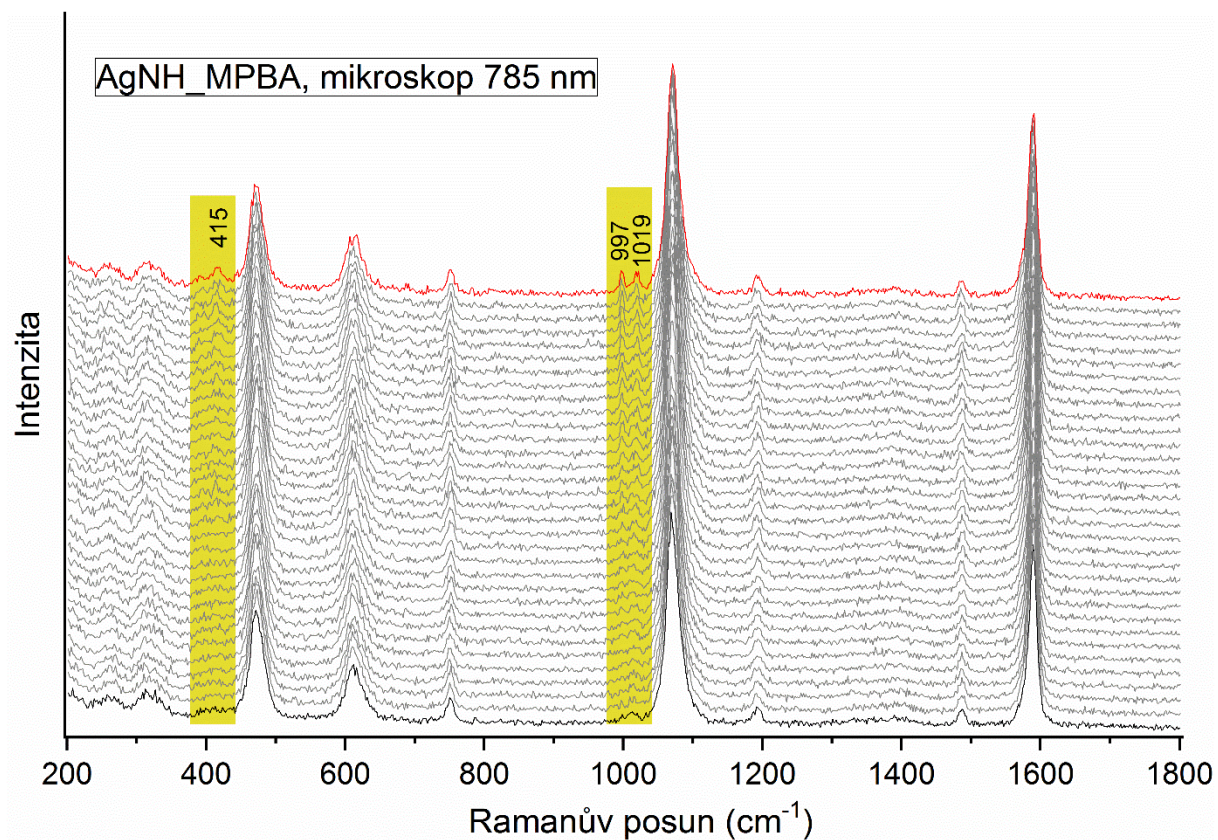
Obrázek 27: Střídání excitací 785 a 532 nm pro systémy A) AgNH_MPBA a B) AgNH_TP.

Zprvu jsme se domnívali, že TP pochází přímo z MPBA, která byla používána v kvalitě pouze 90 % a ve spektrech při excitaci 532 nm je pozorovatelný proto, že je rezonančně zesílen – buď molekulární rezonancí, nebo elektromagnetickým mechanismem, z důvodu adsorpce primárně do menších agregátů, jejichž SPE maximum leží blíže excitaci 532 nm. Druhá z těchto možností byla vyloučena na základě změření a porovnání SPE křivek AgNH_MPBA a AgNH_TP systémů (Obrázek 28). Ukázalo se, že AgNH_TP systém naopak produkuje rozsáhlejší agregáty, jejichž SPE maximum je posunuto přibližně na 900 nm, oproti systému AgNH_MPBA, jehož maximum je přibližně 750 nm. Silnějšího zesílení je pro AgNH_TP systém tedy dosahováno při excitaci 785 nm oproti excitaci 532 nm. Toto je rovněž důvodem, proč v obrázku 28 je z důvodů porovnání se spektry AgNH_MPBA spektrum AgNH_TP při 785 nm násobeno faktorem 0.1, zatímco při excitaci 532 nm jen faktorem 0.25.

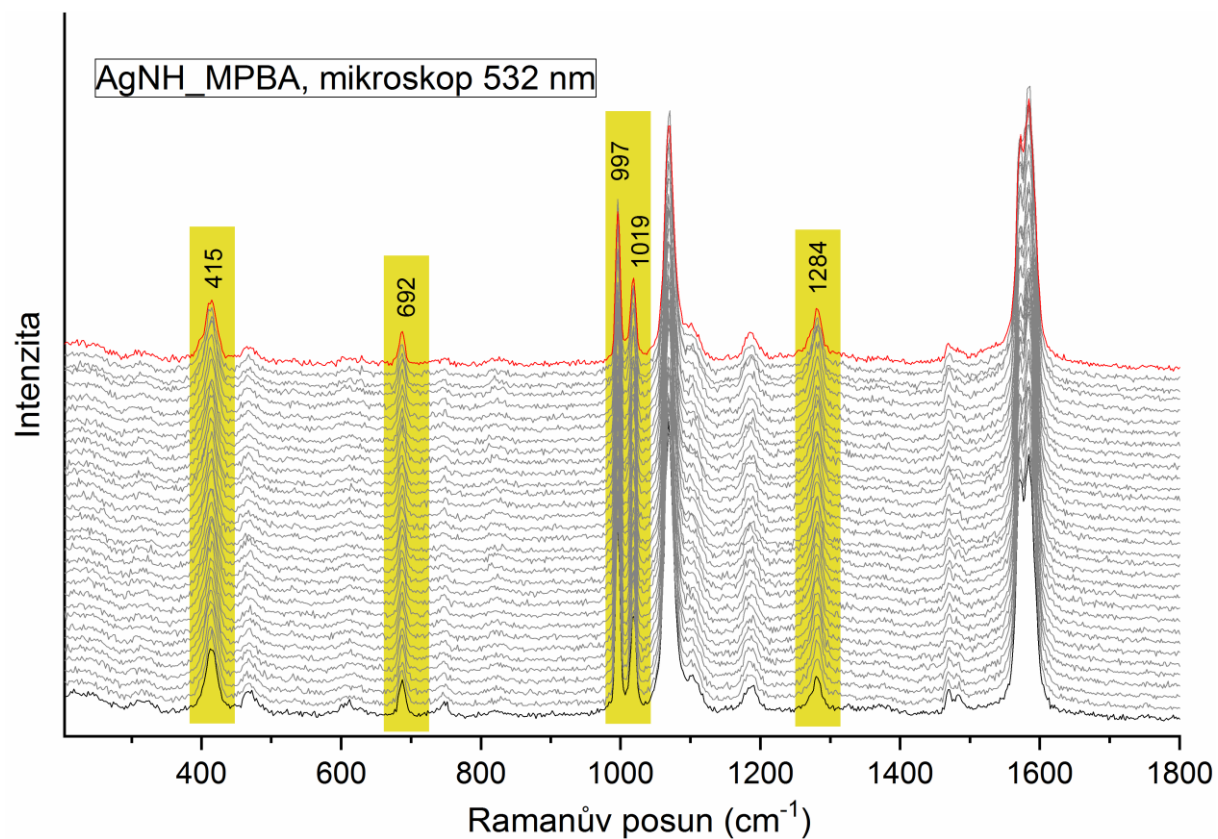


Obrázek 28: Spektra povrchové plasmonové extinkce (SPE) systémů AgNH_MPBA a AgNH_TP s vyznačenou spektrální oblastí záření zachycovaného detektorem při excitaci 532 a 785 nm v rozsahu Ramanova posunu 0-1600 cm^{-1} .

Proto jsme přistoupili ještě k jednomu experimentu. AgNH_MPBA systém byl namíchán a přelit do 0,2 cm kyvety a umístěn do konfokálního mikroskopu s objektivem s 20násobným zvětšením. V tomto experimentálním uspořádání docházelo k tvorbě TP i při excitaci 785 nm (Obrázek 29), ale ve velmi malé míře v porovnání s excitací 532 nm (Obrázek 30), kdy již v prvním naměřeném spektru byl výrazný podíl TP. Navíc se ve spektrech při excitaci 532 nm objevuje pás 1284 cm^{-1} , který odpovídá vzniku mezikruhové C-C vazby. Je tedy pravděpodobné, že kromě TP v malé míře vzniká rovněž BFDT.



Obrázek 29: Časový vývoj AgNH_MPBA systému v konfokálním uspořádání. Excitace 785 nm, časový krok 0,3 s.



Obrázek 30: Časový vývoj AgNH_MPBA systému v konfokálním uspořádání. Excitace 532 nm, časový krok 0,3 s.

Je tedy zřejmé, že TP se tvoří při ozařování 532 nm laserem. Zatímco ale v kyvetě 1,0 cm je paprsek při stejném výkonu rozfokusaný a prakticky vždy je ozářen jiný agregát, při ozařování v kyvetě 0,2 cm je turbulence vzorku menší, intenzita osvitu při objektivu s 20násobným zvětšením vyšší a tím roste i účinnost generace TP v AgNH agregovaných systémech. Tomuto jevu se při měřeních s excitací 532 nm a ozařování adsorbované MPBA vyhnout nelze, a proto i ve spektrech v literatuře v závislosti na experimentálním uspořádání byly nalezeny různě intenzivní pásy TP, které někteří autoři mylně interpretovali jako charakteristické vibrace boronové skupiny^{91,92,39}. K deboronaci dochází rovněž u MTPBA, v jejichž SERS spektrech (Obrázek 19) je tento dublet také pozorovatelný. Fenyloboronové kyseliny se chovají v SERS systémech tedy velmi podobně jako karboxylové kyseliny, u kterých následkem ozáření dochází rovněž k dekarboxylaci¹⁰⁷. Deboronace MPBA zakotvené na nanočásticích způsobená vlivem ozáření při excitacích o kratších vlnových délkách, než je 780 nm (647, 633, 532 nm atd.) znemožňuje proto průběh SMCR během SERS měření. Přehlédnutí deboronace MPBA např. vedlo Zhao a spol.³⁹ k závěru, že SMCR v případě zakotvení MPBA na povrchu hybridního systému tvořeného 80nm Au NP s cca 5nm Pd NP a přistupování BTP z roztoku neprobíhá, zatímco v opačném uspořádání ano. Jako důvod uváděli nemožnost tvorby adice Pd⁰ na BTP v případě zablokování povrchu MPBA. Ve skutečnosti však zřejmě reakce z velké míry neproběhla proto, že MPBA byla deboronována na TP, neboť systém během SERS měření ozařovali 633 nm excitační vlnovou délkou v mikroskopu a v jejich spektrech je jasný nárůst signálu TP. Z našich studií, které nejsou obsahem této diplomové práce víme, že k deboronaci MPBA za těchto podmínek dochází.

K faktu, že SERS signál TP je daleko lépe pozorovatelný při 532 nm excitaci oproti 780 nm může přispívat i případná molekulární rezonance TP adsorbovaného na AgNH koloidu v oblasti 500–600 nm, ověření tohoto příspěvku je však už nad rámec této práce.

6.2.3 Sledování Suzukiho-Miyaurovy reakce pomocí SERS spektroskopie

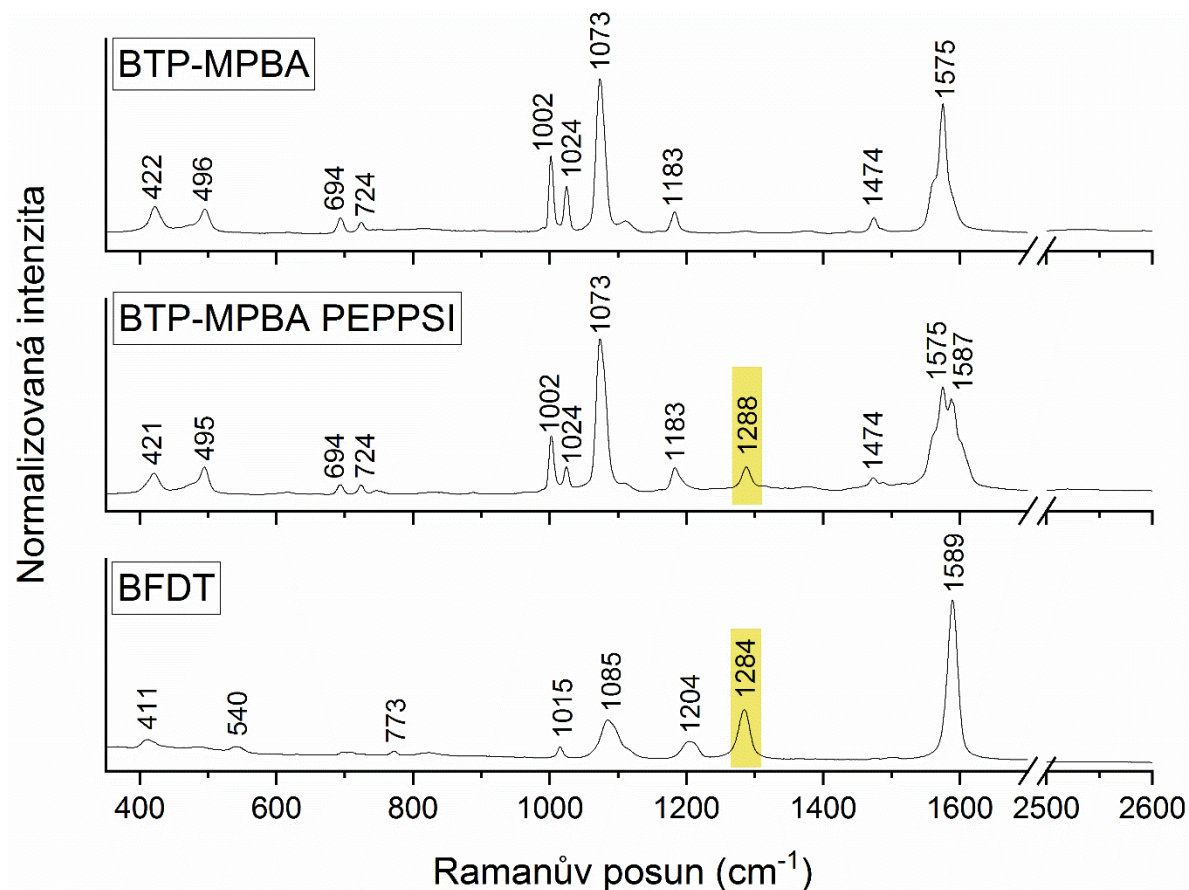
Sledování Suzukiho-Miyaurovy cross-coupling reakcí (SMCR) pomocí SERS spektroskopie probíhalo podle jednotného postupu uvedeného v kapitole 5.4.1. Při SERS měřeních byla používána excitační vlnová délka 532 nm.

Sledování SMCR na bimetalických nanočásticích pomocí SERS spektroskopii už publikovali Zhao a spol.³⁹ a Feng a spol.⁴⁰. Oba autoři používali systémy založené na BTP ukotveném na povrchu NP a PBA přistupovala z roztoku. V obou pracích byly stupně konverze

malé a reakční časy dlouhé. Ani v jedné práci nejsou uvažovány boční reakce, a to především Ullmannova reakce, kdy může reagovat ukotvený BTP na core-shell NP.

6.2.3.1 *Reakční směsi s 4-bromothiofenolem*

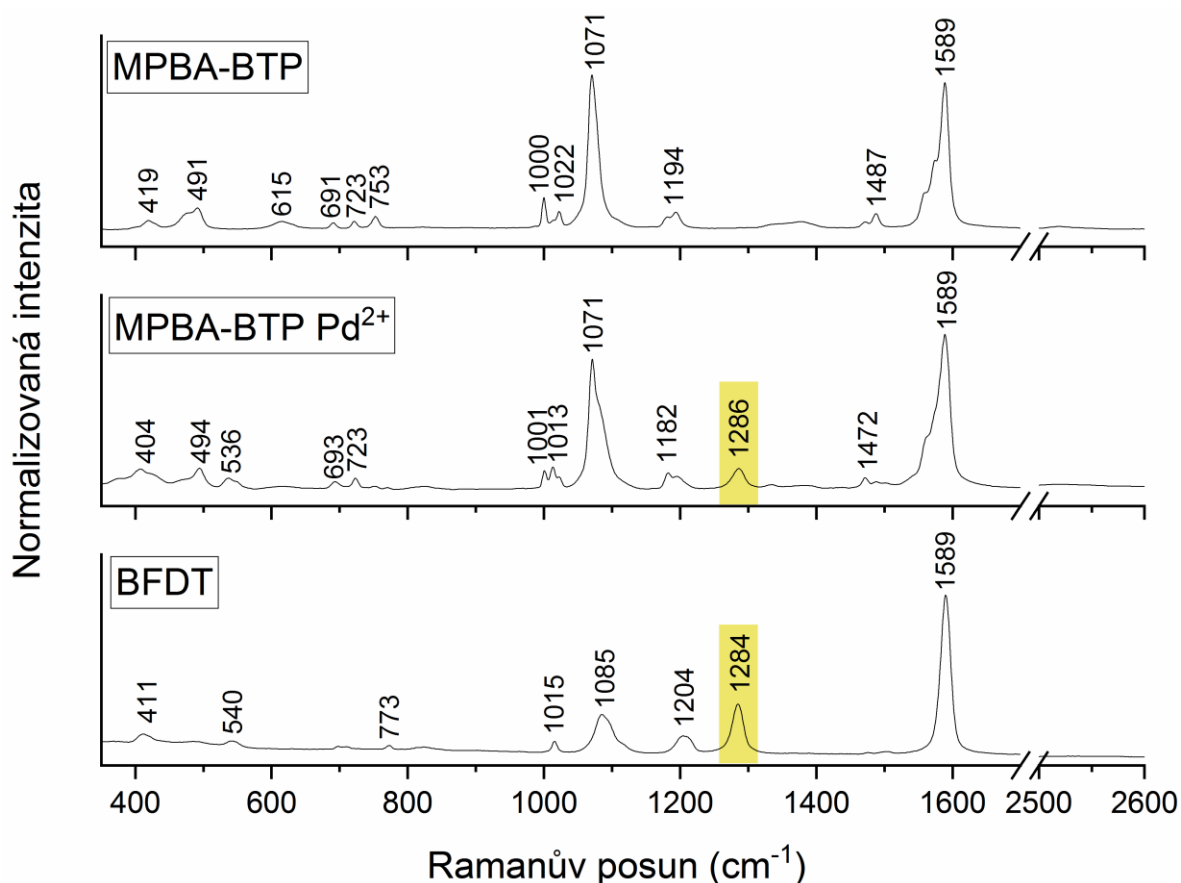
Na obrázku 31 je uvedeno SERS spektrum reakční směsi (RS) tvořené AgNH koloidem, MPBA, BTP s NaOH (Obrázek 31 nahoře) a poté s přidavkem katalyzátoru PEPPSI (Obrázek 31 uprostřed). V dolní části obrázku 31 je uvedeno spektrum [1,1'-bifenyl]-4,4'-dithiolu (BFDT) adsorbovaného na AgNH koloidu, tedy spektrum očekávaného „čistého“ produktu. V namíchané RS (Obrázek 31 nahoře) je vidět, že přidavek NaOH urychlil deboronizaci MPBA a ve spektru jsou velmi výrazné pásy TP. Je zde patrný nejen dublet $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ a $\sim 1020\text{ cm}^{-1}$, ale dochází k posunu maxima CC valenční vibrace z $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ na $\sim 1575\text{ cm}^{-1}$ (Obrázek 27 z kapitoly 6.2.2). Po přidavku katalyzátoru je ve spektru patrný nárůst pásu 1288 cm^{-1} , což značí vznik C-C vazby mezi aromatickými kruhy. Je vidět, že kromě pásu 1288 cm^{-1} se objevuje rovněž štěpení valenční CC vibrace a objevuje se pás 1587 cm^{-1} příslušející rovněž BFDT. Spektrální změny byly rovněž porovnány s již dříve publikovaným experimentálním spektrem BFDT^{103,105,106} a shoda ve spektrech potvrdila vznik cíleného produktu. Konverze v tomto případě nebyla nikterak velká, zároveň reakce probíhala velmi pomalu (spektrum bylo získáno cca 1 hodinu po přidání katalyzátoru do RS). Rovněž nemůžeme vyloučit, že v tomto nedošlo pouze k Ullmannově reakci BTP či homocouplingu MPBA, jelikož produkty cross-couplingu i homocouplingu jsou tytéž.



Obrázek 31: SERS spektra reakční směsi před a po přidání katalyzátoru a vzorové spektrum BFDT.

U reakcí, v nichž byly reaktanty chemisorbované přes S^- (zbytek po SH skupině) se bohužel nepodařilo optimalizovat podmínky extrakce RS pro analýzu pomocí GC. Bylo vyzkoušeno leptání částic pomocí THF¹⁰⁸, rozpouštění pomocí ředěných kyselin jako HCl či HNO₃. Ani v jednom případě nebyly látky detekovatelné pomocí GC.

V dalším experimentu byl katalyzátor PEPPSI nahrazen přidavkem Pd²⁺ iontů (K₂PdCl₄) a nebyla přidána báze. Testovali jsme, zda je možno jako bázi využít samotný AgNH koloid se svými bazickými vlastnostmi s pH ≈ 8 (Obrázek 32). V obrázku 32 zachycuje horní spektrum opět RS tvořenou AgNH koloidem, MPBA a BTP tentokrát bez NaOH. Konverze v tomto případě byla opět velmi malá a také reakce také probíhala velmi pomalu (cca 1 hod), jako při použití PEPPSI coby katalyzátoru. Ani v tomto případě nemůžeme vyloučit, že nedošlo pouze k Ullmannově reakci BTP či homocouplingu MPBA, jelikož produkty cross-couplingu i homocouplingu jsou tytéž.



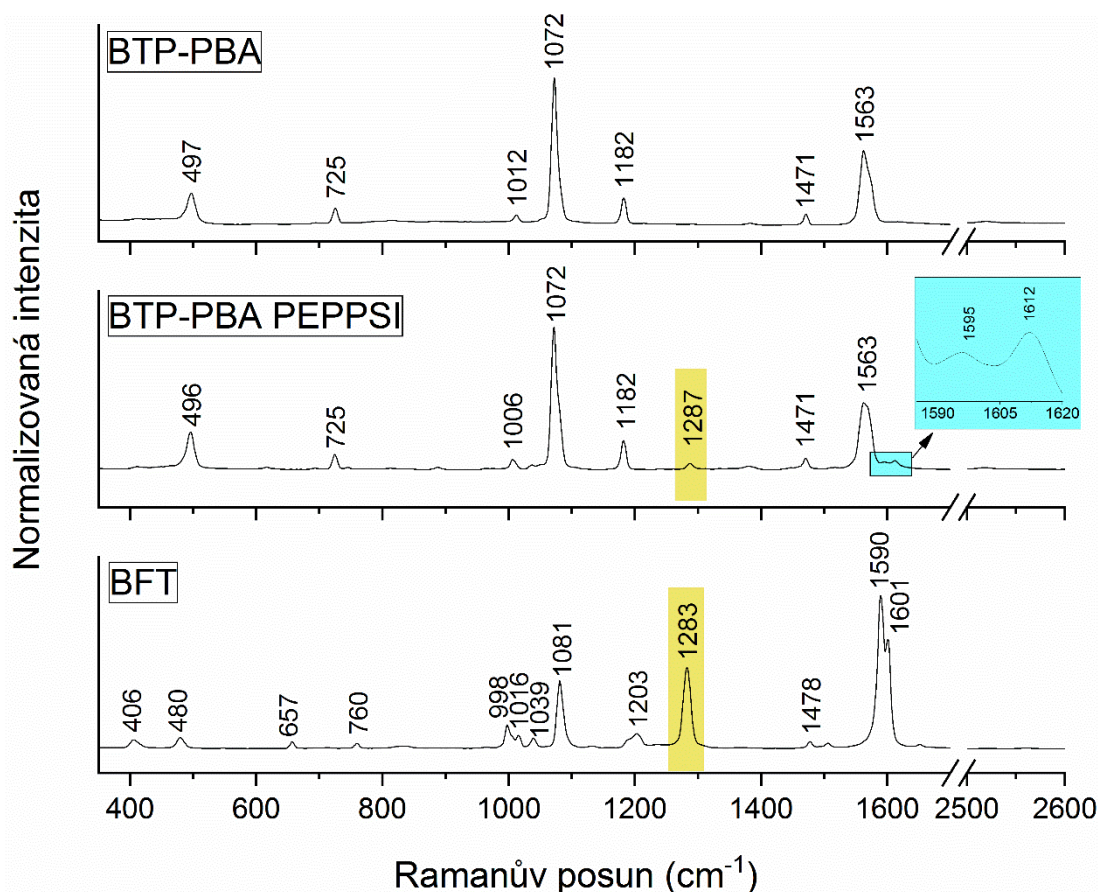
Obrázek 32: SERS spektra reakční směsi před a po přidání katalyzátoru a vzorové spektrum BFDt.

Pro další měření byla dále MPBA nahrazena jinou arylboronovými kyselinami (PBA), která výrazně neinteragovali s nanočásticemi nebo nejlépe přistupovaly z roztoku.

Zdůvodnění proč SMCR mezi MPBA a BTP na AgNH koloidu probíhaly s minimálními stupni konverze, může spočívat v tom, že při vyšším pH ($\text{pH} > 9-10$) dochází k tvorbě borátových klastrů MPBA ukotvených na povrchu AgNH, jak uvádí Li a spol.⁹¹, Su a spol.¹⁰⁹ s Zhao a spol.³⁹ a k deboronizaci kyseliny za vzniku TP. Nebo to může způsobeno vlastnostmi odstupujícího halogenidu (bromu), či rozložením elektronové hustoty jádra vlivem charakteru substituentů. Rovněž se jako nevýhoda jeví pevné ukotvení obou reaktantů pomocí S^- skupiny, což zřejmě způsobuje i jistou sterickou zábranu, případně zhoršenou vzájemnou dostupnost reaktantů.

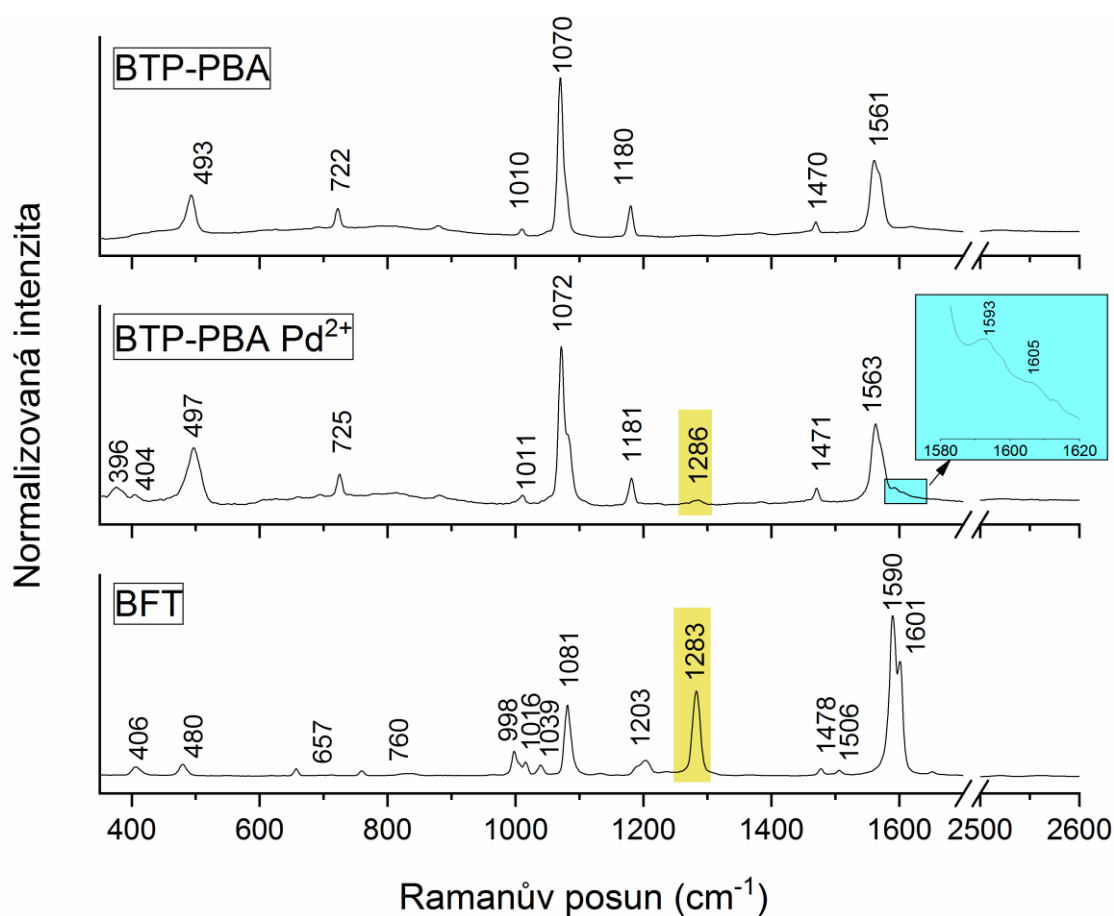
Další RS tvořil AgNH koloid, BTP, PBA s NaOH a PEPPSI. V této RS docházelo k obsazení povrchu Ag NP zejména BTP (Obrázek 33, horní spektrum), neboť spektrum RS před přidavkem PEPPSI je ve shodě se spektrem AgNH_BTP systému (Obrázek 21, kapitola 6.2.1.2). PBA vstupuje v tomto případě do reakce z roztoku a není proto sama v této koncentraci spektrálně detekovatelná. Prostřední spektrum na Obrázku 33, ukazuje, že v malém rozsahu docházelo k tvorbě očekávaného produktu [1,1'-bifeny]-4-thiolu (BFT). Ve spektru došlo k nárůstu pásu

1287 cm^{-1} (Obrázek 33) příslušejícího C-C vazbě mezi aromatickými kruhy a rovněž se jako raménko objevuje náznak pásu v oblasti 1590-1600 cm^{-1} opět příslušející SERS spektru BFT (Obrázek 33, dolní spektrum a publikované spektrum^{103,104}). Konverze v tomto případě byla velmi malá a zároveň reakce probíhala velmi pomalu. Avšak pokud by docházelo pouze k Ullmannově reakci BTP, charakter spektra by se musel blížit spektru BFDT. Protože však v oblasti 1590-1615 cm^{-1} nepozorujeme jediný pás, který by svědčil pro tvorbu BFDT, ale dublet, domníváme se, že primárním produktem je BFT. V případě homocouplingu PBA bychom jako produkt získali bifenyly. Následná analýza RS pomocí GC ukázala, že v RS zbyla PBA a zároveň nebyl detekován žádný BF, který se velmi obtížně adsorbuje, a navíc má rovněž jen 1 pás v uvedené oblasti. Aby byla tvorba BF zcela vyloučena, provedli jsme následně analýzu RS pomocí GC, která ukázala, že v RS zbyla PBA a zároveň nebyl detekován žádný BF.



Obrázek 33: SERS spektra reakční směsi před a po přidání katalyzátoru a vzorové spektrum BFT.

V dalším kroku jsme otestovali RS tvořenou AgNH koloidem, BTP, PBA a K_2CO_3 , coby bázi (Obrázek 34, horní spektrum) a přidavkem K_2PdCl_4 , coby katalyzátoru (prostřední spektrum). Opět se podařilo spektrálně detekovat vznik produktu – BFT. Ve spektru RS s katalyzátorem došlo k nárůstu pásu 1286 cm^{-1} (Obrázek 34) a rovněž se objevuje nevýrazný náznak dubletu v oblasti $1590\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$, který svědčí spíše pro tvorbu BFT než BFDT či BF. Konverze v tomto případě byla velmi malá, ještě menší než v RS obsahující NaOH, coby bázi a zároveň opět reakce probíhala velmi pomalu v řádu desítek minut až hodin.



Obrázek 34: SERS spektra reakční směsi před a po přidání katalyzátoru a vzorové spektrum BFT.

Reakce na povrchu Ag NP mezi BTP a PBA neposkytly uspokojivé výsledky. Proto v následujících experimentech byl odstupující brom nahrazen jodem, tedy halogenidem, který snáze v SMCR odstupuje. Navíc jsme pro další sledování SMCR zvolili takové podmínky, kde byl k Ag NP kotven arylhalogenid (aryljodid) a arylboronová kyselina byla volena tak, aby primárně přistupovala z roztoku, tj. neměla funkční skupinu, která by výrazně interagovala s Ag NP.

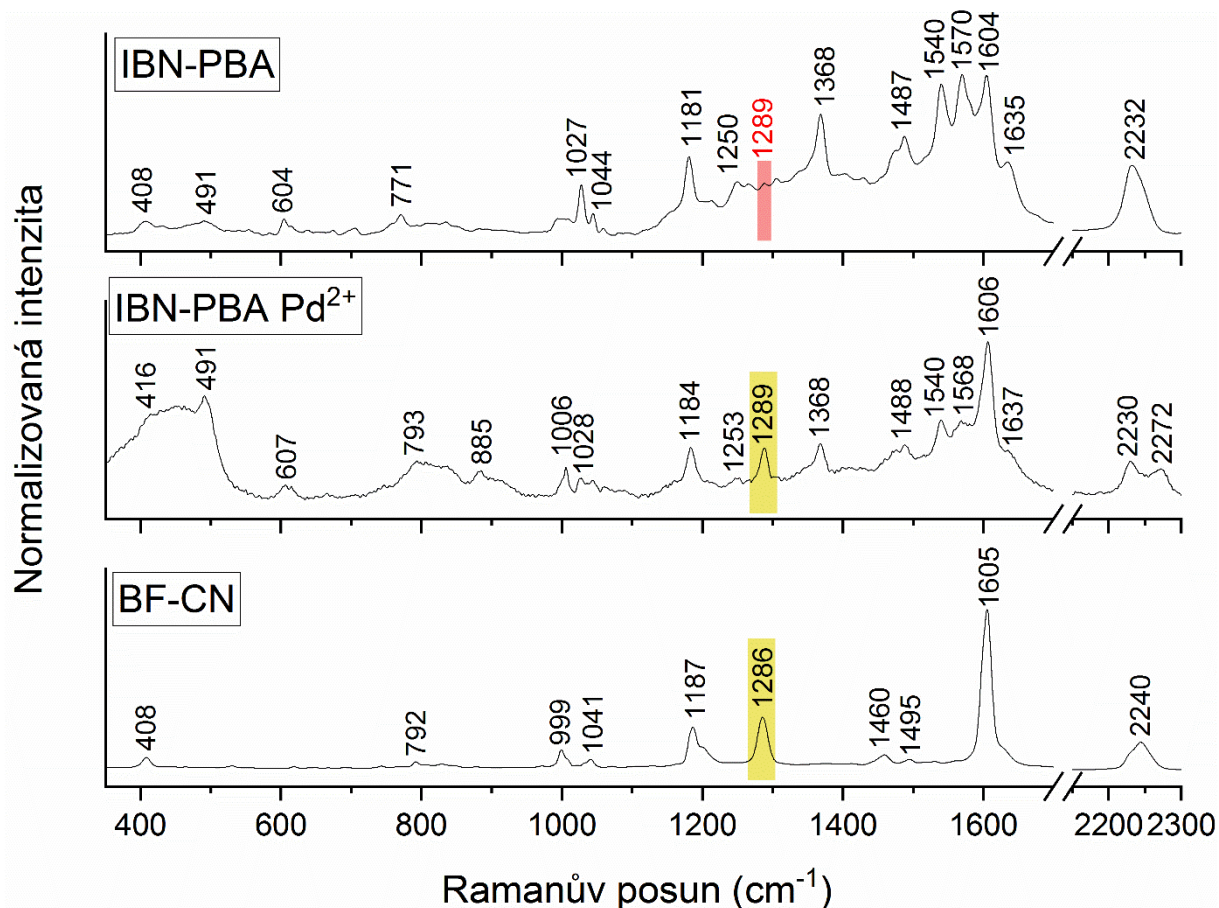
6.2.3.2 Reakční směsi s 4-jodobenzonitrilem

Všechny reakční směsi v této kapitole se skládají z AgNH koloidu, IBN, coby arylhalogenidu, a arylboronové kyseliny (PBA, MTPBA), která neobsahuje kotvící skupinu s vysokou afinitou k Ag povrchu a s K_2CO_3 , coby bazí. U těchto reakcí byly použity jako katalyzátor jak PEPPSI, tak Pd^{2+} ionty (ve formě K_2PdCl_4).

V případě použití PEPPSI v žádné z připravené RS nebyl v průběhu měření pomocí SERS spektroskopie detekován vznik biarylu. Nicméně, následná analýza vzorků RS pomocí GC následující den jeho přítomnost prokázala.

Ve všech následujících experimentech byly tedy jako katalyzátor využity Pd^{2+} ionty přidávané do směsi AgNH + IBN + arylboronová kyselina.

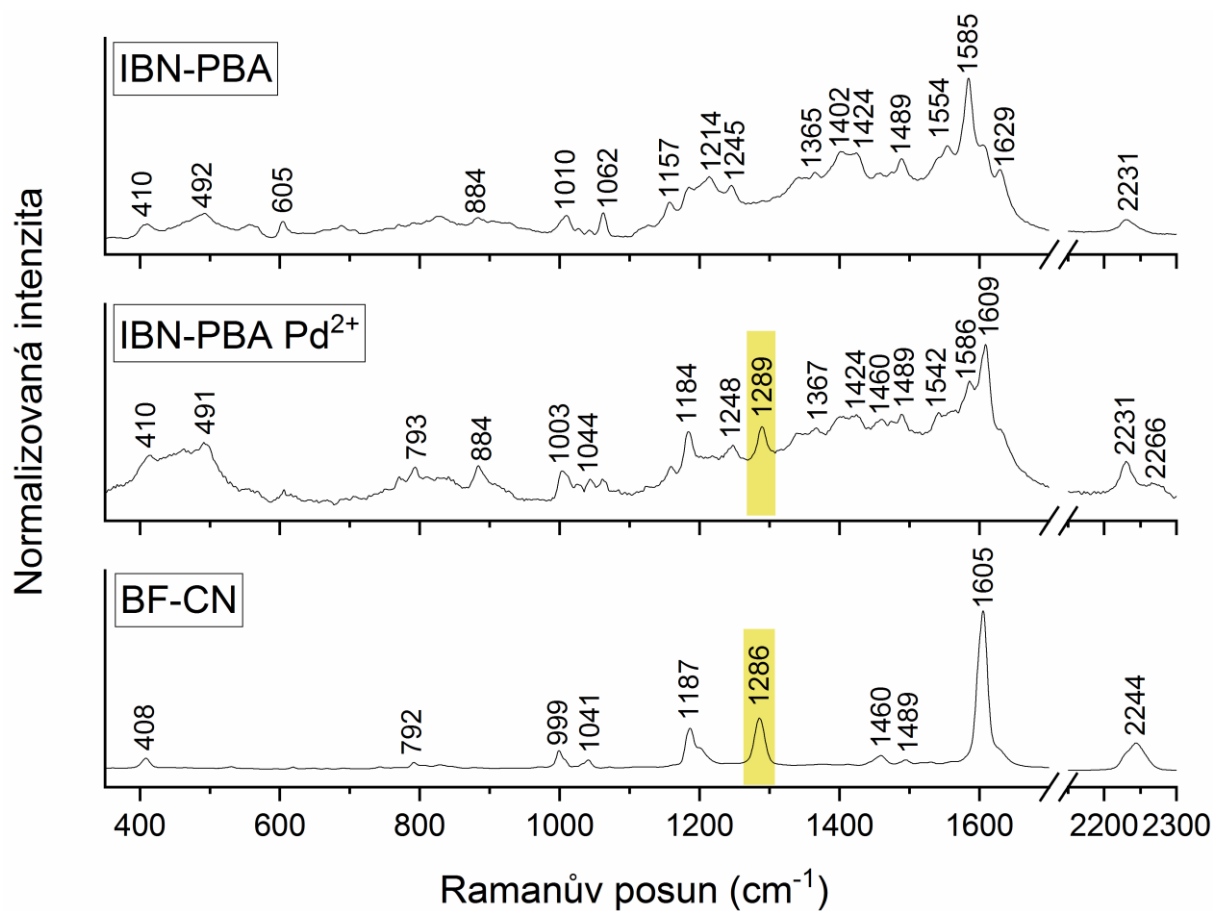
Na obrázku 35 nahoře je SERS spektrum RS tvořené AgNH koloidem, IBN, PBA a K_2CO_3 . Prostřední spektrum je SERS spektrum RS po přidání roztoku K_2PdCl_4 . Dolní spektrum je SERS spektrum očekávaného produktu [1,1'-bifeny]-4-karbonitrilu (BF-CN). Ve spektru RS s katalyzátorem je patrné, že dochází k nárůstu intenzity pásu při 1289 cm^{-1} (CC mezikruhovná vibrace) a rovněž pásu 1605 cm^{-1} (CC valenční vibrace). Dochází tedy ke vzniku vazby mezi aryle (Obrázek 35). Pás 1289 cm^{-1} je však přítomen v RS již před přidáním katalyzátoru. Vysvětlení proč tomu tak je, je nutné hledat ve vedlejších reakcích SMCR. V tomto případě totiž IBN reaguje rovněž Ullmanovou reakcí za vzniku 4,4'-bifenyldikarbonitrilu. Po přidání Pd^{2+} iontů do RS dochází k výraznému nárůstu intenzity tohoto pásu, a tedy dochází k přepokládané SMCR a tvorbě BF-CN. Navázání IBN a rovněž i navázání výsledného produktu BF-CN na povrch Ag NP je patrné z přítomnosti valenční vibrace $C\equiv N$ při 2232 cm^{-1} příslušející IBN. Po přidání katalyzátoru se objevuje pás 2272 cm^{-1} který nelze přisoudit vzniklému produktu BF-CN neboť $C\equiv N$ vibrace produktu (dolní spektrum) se liší zcela minimálně (8 cm^{-1}) od $C\equiv N$ valenční vibrace IBN (obrázek 21, kapitola 6.2.1.2). V tomto případě se však jedná o posun 40 cm^{-1} . Proto se zdá pravděpodobnější, že jde o projev Fermiho rezonance, která se u nitrilových sloučenin vyskytuje^{110,111} a byla pozorována v Ramanových spektrech acetonitrilu při interakci s Na^+ ionty¹¹². V našem případě, protože vibrace není pozorovatelná ve spektru čistého produktu BF-CN se zdá pravděpodobné, že jde o efekt interakce $C\equiv N$ skupiny s Pd^{2+} případně s Ag^+ ionty vznikajícími elektrochemickou výměnou Pd-Ag na povrchu Ag NP. Následná analýza RS pomocí GC prokázala, že zde jako hlavní produkt skutečně vznikl BF-CN a nikoli 4,4'-bifenyldikarbonitril.



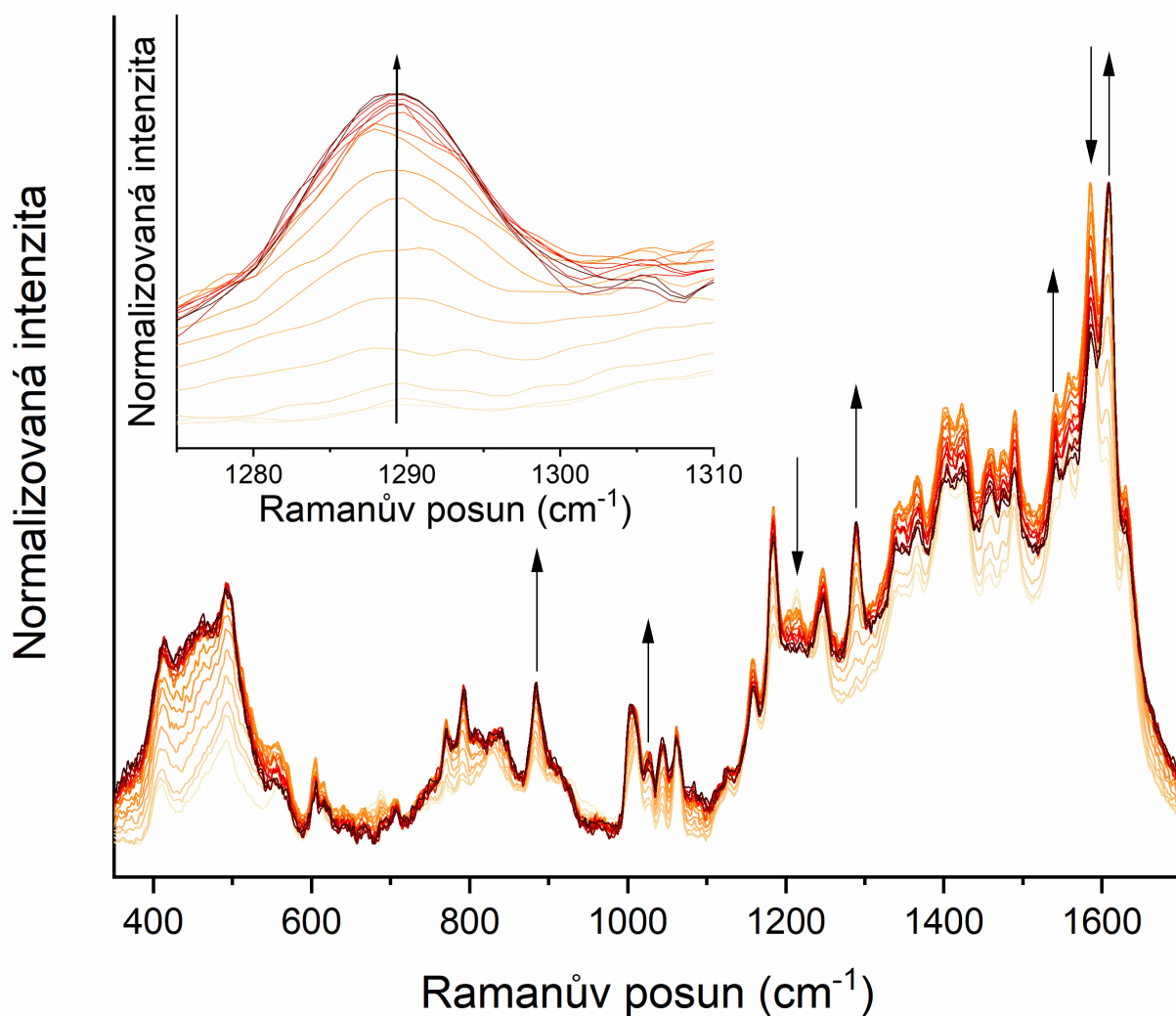
Obrázek 35: SERS spektra reakční směsi před a po přidání katalyzátoru a vzorové spektrum BF-CN.

Na obrázku 36 je zaznamenán průběh reakce pro stejnou RS – AgNH, IBN, PBA s tím rozdílem, že místo K₂CO₃ jsme jako bázi použili NaOH. Jako katalyzátor jsme opět použili K₂PdCl₄. I v tomto případě se na základě nárůstu pásu 1289 cm⁻¹ a vibrace 2266 cm⁻¹ podařilo detekovat vznik produktu BF-CN. Časový vývoj reakce po přidání katalyzátoru je uveden na obrázku 37. Při použití NaOH neprobíhala v takové míře Ullmannova reakce jako v případě, kdy pro tuto RS byl použit coby báze K₂CO₃, neboť se v SERS spektru výchozí RS před přidáním katalyzátoru nevyskytuje pás 1289 cm⁻¹ CC mezikruhové vibrace (horní spektrum Obrázku 36). Konverze v tomto případě byla srovnatelná s předchozím experimentem a zároveň reakce probíhala rychle (v řádu minut). Jistým problémem se ukázalo, že Pd²⁺ ionty také rychle narušovaly strukturu Ag nanočástic a SERS signál se zhoršoval. Tento problém se v různé míře vyskytl i u ostatních RS obsahujících Pd²⁺ ionty a je pravděpodobně následkem výše zmíněné elektrochemické výměny Ag – Pd, tj. vyredukování Pd atomů na povrchu Ag NP a vznik bimetalického AgPd koloidu. Touto elektrochemickou výměnou a jejím vlivem na SMCR se chceme ještě v budoucnu zabývat. V případě reakcí reaktantů s vyšší afinitou k Ag povrchu se tento jev vyskytoval v menší míře a SERS systémy byly stabilnější i v řádu hodin.

Předpokládaná Fermiho rezonance (2266 cm^{-1}) se v tomto případě projevila méně než v předchozím systému (Obrázek 35).

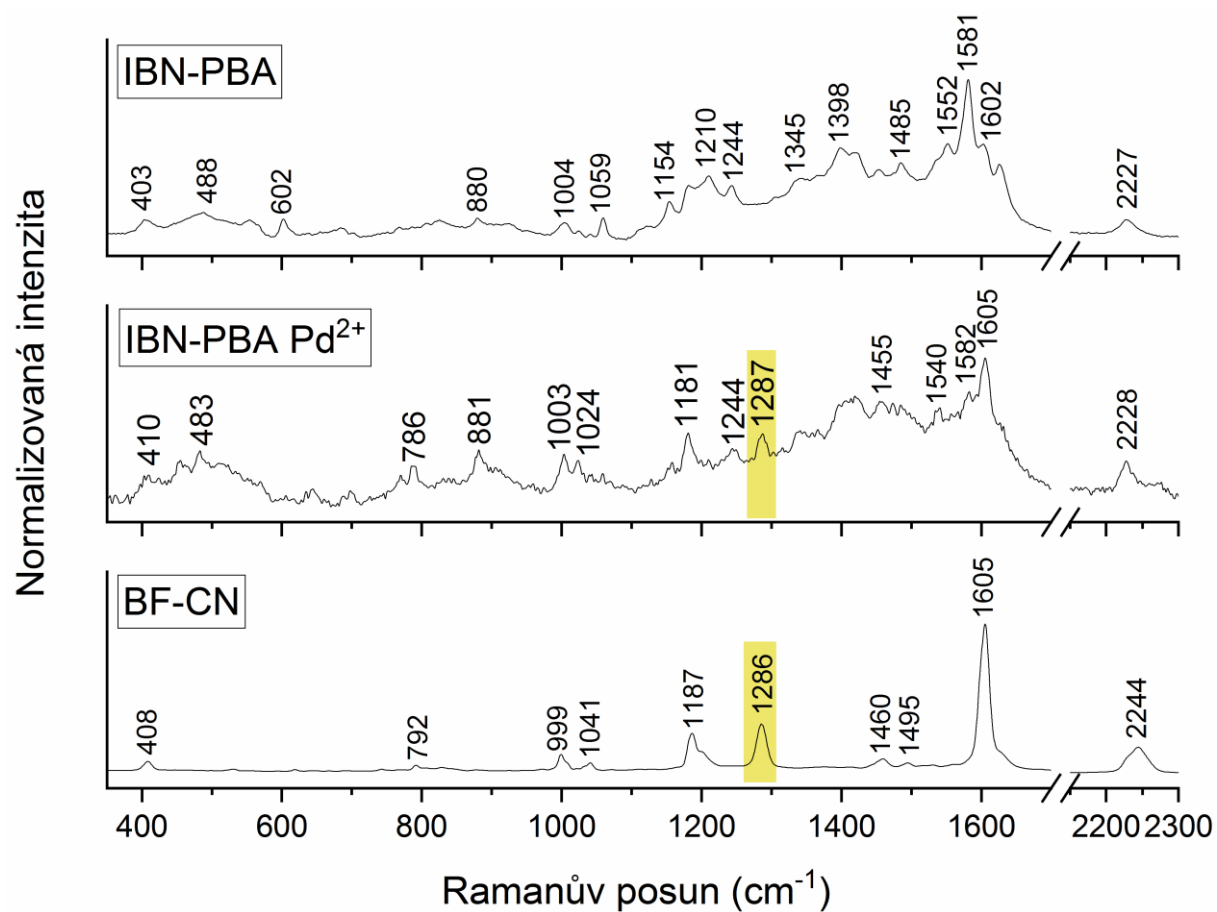


Obrázek 36: SERS spektra reakční směsi před a po přidání katalyzátoru a vzorové spektrum BF-CN.

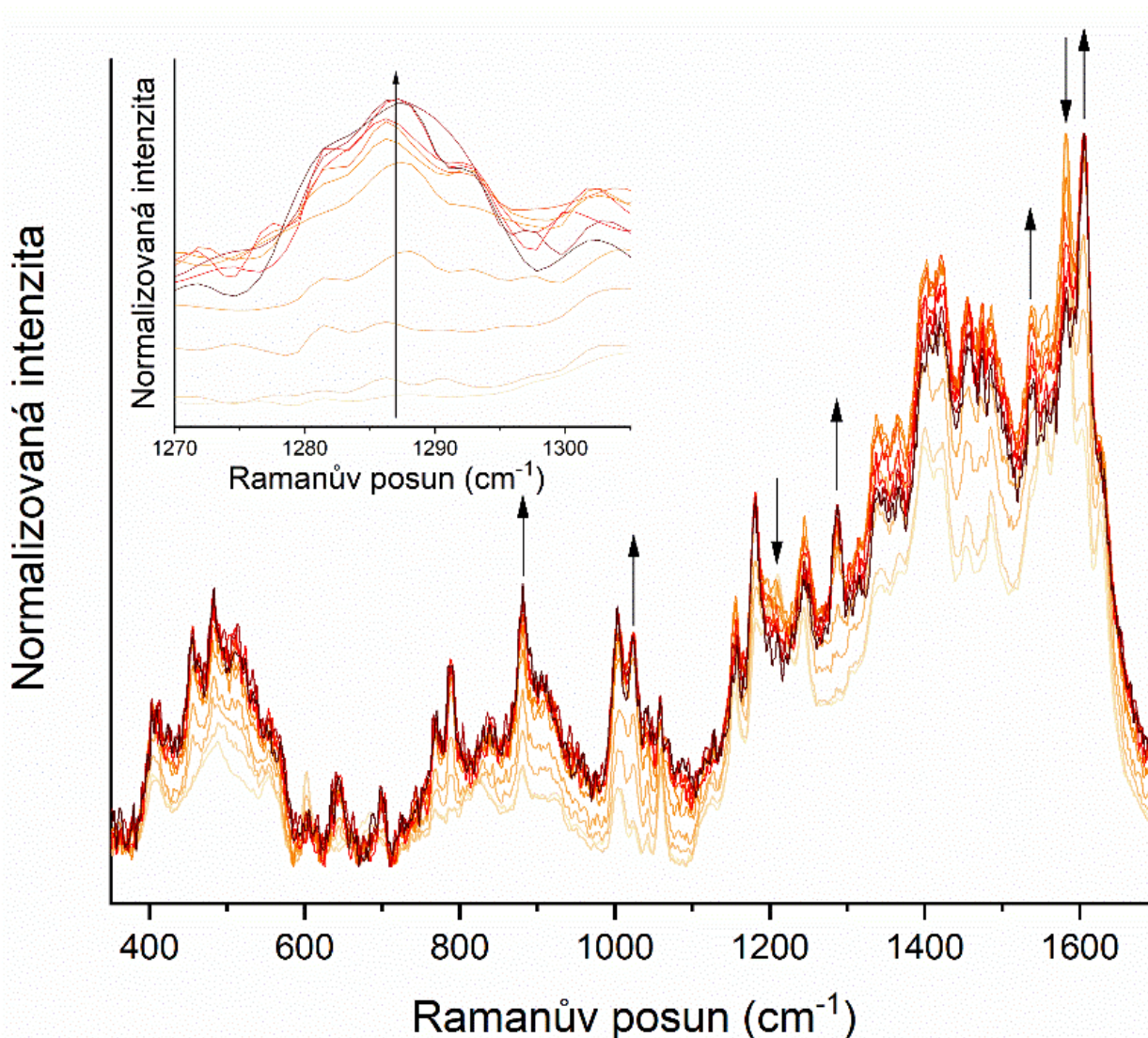


Obrázek 37: SERS spektra časového vývoje reakční směsi AgNH, IBN, PBA, NaOH a K_2PdCl_4 , 17 spekter s krokem 8 min. S vloženým obrázkem vývoje pásu 1289 cm^{-1} .

Stejný experiment (RS tvořena AgNH, IBN, PBA, NaOH a K_2PdCl_4) jsme provedli ještě jednou (Obrázky 38 a 39) s jinou šarží AgNH koloidu. Průběh reakce byl srovnatelný s předchozím experimentem, prokázala se tedy reprodukovatelnost výsledků. Tuto RS jsme podrobili následné analýze pomocí GC, která ukázala, že v RS docházelo pouze k SMCR ($\approx 60\%$), bez vedlejších reakcí.



Obrázek 38: SERS spektra reakční směsi před a po přidání katalyzátoru a vzorové spektrum BF-CN.

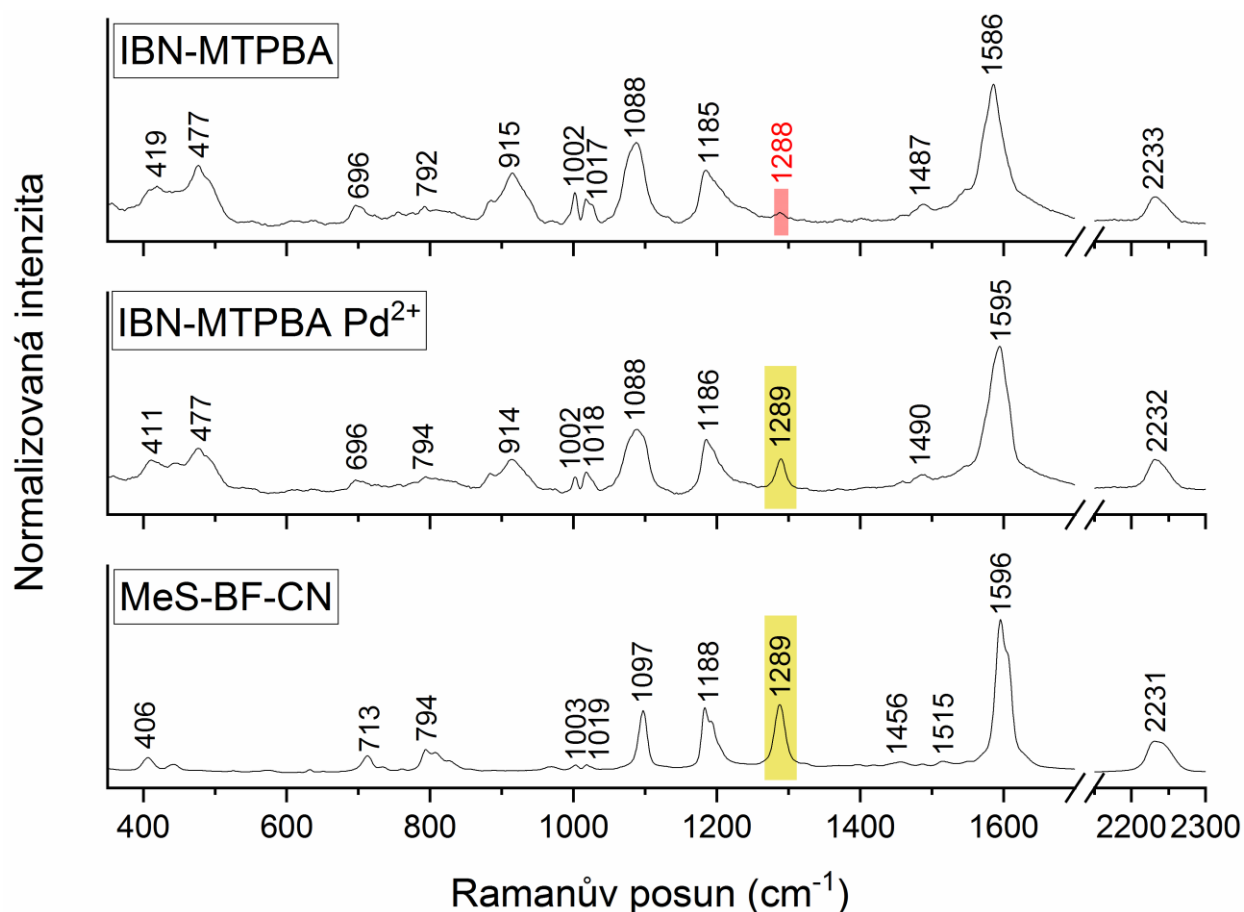


Obrázek 39: SERS spektra časového vývoje reakční směsi AgNH, IBN, PBA, NaOH a K₂PdCl₄, 11 spekter s krokem 8 min. S vloženým obrázkem vývoje pásu 1287 cm⁻¹.

V posledních dvou experimentech byla PBA v reakčních směsích nahrazena 4-(methylthio)fenylboronovou kyselinou (MTPBA), která má vyšší afinitu k Ag NP povrchu ve srovnání s PBA, ale nižší než MPBA.

V SERS spektru RS tvořené AgNH koloidem, IBN, MTPBA a K₂CO₃ (Obrázek 40, horní spektrum) dominují pásy MTPBA (Obrázek 19, kapitola 6.2.1.1), nicméně přítomnost IBN na povrchu, jehož SERS spektrum je výrazně slabší, prokazuje pás valenční C≡N vibrace při 2233 cm⁻¹. Je tedy zřejmé, že bez přítomnosti silné báze, jako je NaOH, která byla použita jako preagregační činidlo pro získání SERS spekter reaktantů IBN a MTBA (viz kapitoly 6.2.1 a 6.2.2, obrázky 19 a 21) se IBN v přítomnosti MTPBA ko-adsorbuje v mnohem menší míře, než tomu bylo, jestliže byla v RS použita PBA namísto MTPBA. Po přidavku K₂PdCl₄ (Obrázek 40, prostřední spektrum) dochází k nárůstu intenzity pásu při 1289 cm⁻¹, dochází tedy opět ke

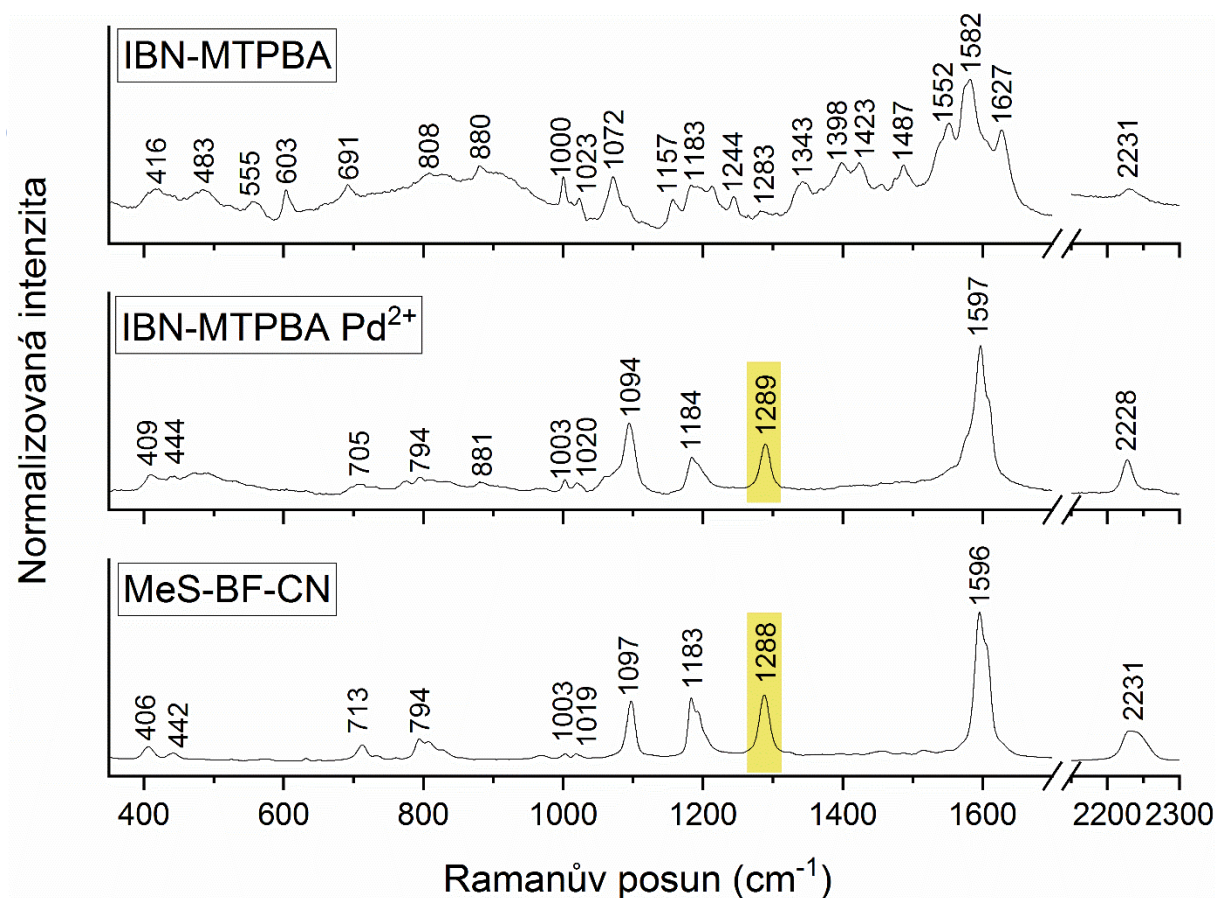
vzniku biarylu. (Obrázek 40). V malé míře je tento pás přítomen již před přidáním katalyzátoru, což je opět pravděpodobně důsledek boční Ullmannovy reakce za vzniku 4,4'-bifenyldikarbonitrilu (Obrázek 40) nebo homocoupling MTPBA. Po přidání Pd^{2+} iontů do RS dochází k výraznému nárůstu intenzity tohoto pásu, a tedy dochází k předpokládané SMCR a tvorbě 4'-(methylsulfanyl)-[1,1'-bifeny]-4-karbonitrilu (MeS-BF-CN). V tomto případě pás Fermiho rezonance popsany u předchozích dvou systémů PBA-IBN pozorovatelný nebyl. Dolní spektrum obrázku 40 opět uvádí SERS spektrum na AgNH koloidu předpokládaného produktu MeS-BF-CN. Protože tato látka nebyla komerčně dostupná, syntetizovali jsme si ji opět sami. Srovnáním SERS spekter RS a předpokládaného produktu vidíme i dobrou shodu v posunu valenční aromatické CC vibrace o cca 10 cm^{-1} k vyšším vlnovým číslům (z 1586 k 1595 cm^{-1}). Analýza vzorku pomocí GC ukázala, že zde jako hlavní produkt byl opravdu MeS-BF-CN ($\approx 50\%$ konverze), zároveň proběhlo minimální množství vedlejších reakcí.



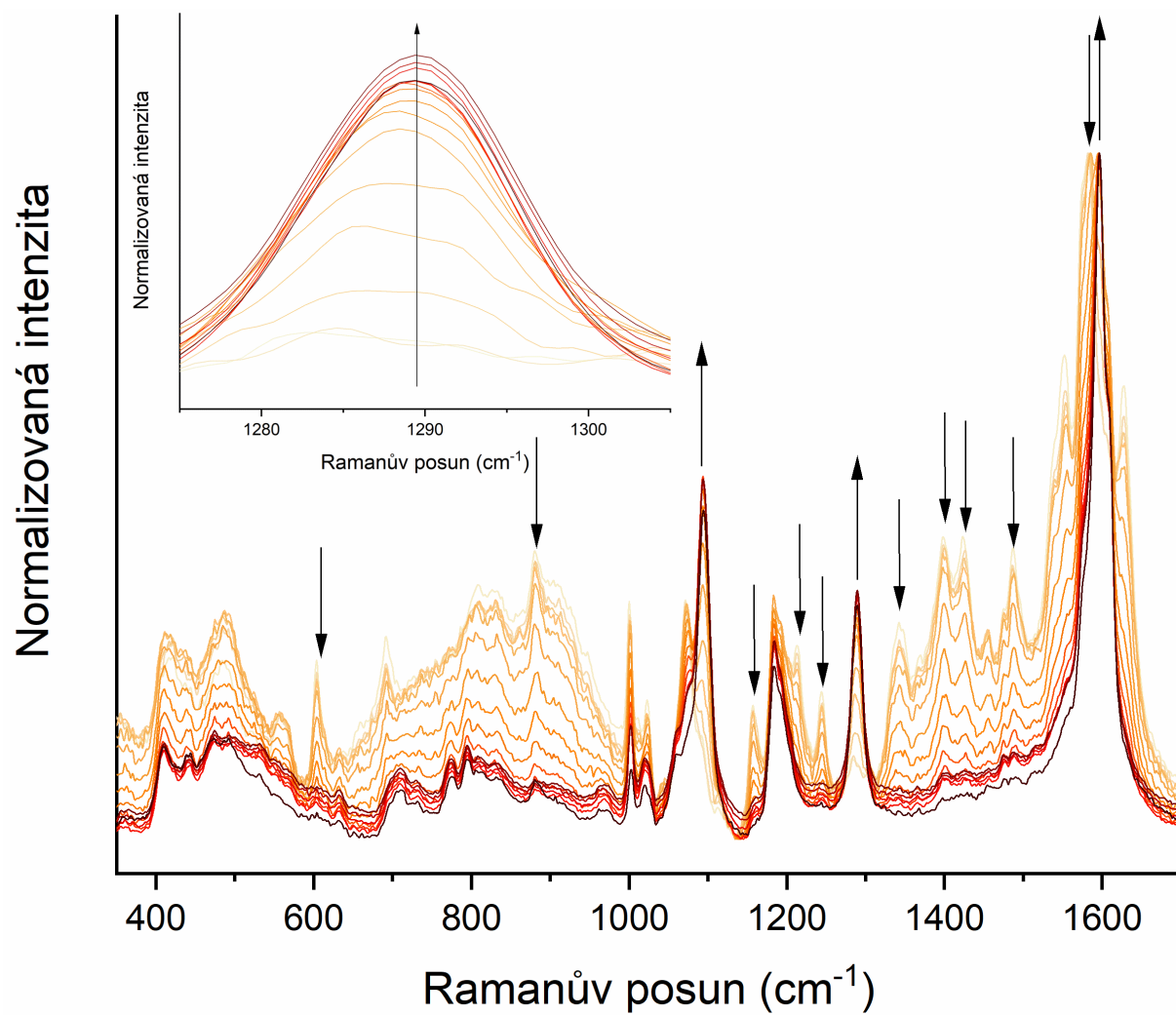
Obrázek 40: SERS spektra reakční směsi před a po přidání katalyzátoru a vzorové spektrum MeS-BF-CN.

Poslední studovaný systém (Obrázek 41) byl shodný s předchozí RS (AgNH + IBN + MTPBA), jen namísto K_2CO_3 byl jako báze použit NaOH (horní spektrum, obrázek 41). Opět byl použit K_2PdCl_4 coby katalyzátor. Výměna báze způsobila lepší adsorpci IBN na povrch Ag NP a v SERS spektru směsi před přidavkem katalyzátoru jsou v tomto případě patrné jak pásy IBN, tak pásy MTPBA. Po přidavku katalyzátoru je patrné, že na povrchu Ag NP proběhla SMCR ve velkém rozsahu, neboť spektrum RS s katalyzátorem (prostřední spektrum, obrázek 41) je prakticky totožné (až na pozadí a drobný rozdíl v relativních intenzitách) se SERS spektrem MeS-BF-CN. Časový vývoj reakce po přidání katalyzátoru je uveden na obrázku 42. Stejně jako v předchozím experimentu s IBN a MTPBA není v SERS spektrech směsi pozorovatelná Fermiho rezonance.

Analýza vzorku pomocí GC ukázala, že zde jako hlavní produkt byl opravdu MeS-BF-CN ($\approx 30\%$ konverze) s minimálním zastoupením vedlejších reakcí.



Obrázek 41: SERS spektra reakční směsi před a po přidání katalyzátoru a vzorové spektrum MeS-BF-CN.



Obrázek 42: SERS spektra časového vývoje reakční směsi AgNH, IBN, MTPBA, NaOH a K_2PdCl_4 , 16 spekter s krokem 8 min. S vloženým obrázkem vývoje pásu 1289 cm^{-1} .

7 Závěr

- (1) Byly připraveny monometalické koloidy dvou typů kovů: i) AgNH – redukováný hydroxylaminem hydrochloridem a AgBH redukováný borohydridem sodným, ii) Au – redukováný borohydridem sodným. Dále byly připraveny bimetalické nanočástice dvou typů: i) slité (*alloy*) – připravené současnou redukcí dvou kovů (AuPd), ii) jádro-obal (*core-shell*) – ve kterých bylo jádro tvořené buď stříbrnými či zlatými nanočásticemi a na jejich povrch bylo doredukováno palladium v různě mocných vrstvách. Jejich spektrální vlastnosti byly charakterizovány pomocí SPE spekter.
- (2) Pomocí Schlenkovy techniky byly testovány reakční systémy za různých podmínek, od podmínek pro běžné syntézy s homogenními katalyzátory, až po systémy s NP s podmínkami vhodnými pro SERS měření za laboratorní teploty a ve vodných prostředích. Byl studován také vliv báze a její množství na stupeň konverze. Reakce byly následně analyzovány pomocí GC, přičemž reakce prováděné s thioderiváty obsahujícími SH skupinu na koloidech kovů nebylo možné zanalyzovat.
- (3) Pro rozlišení produktů SMCR a vedlejší reakcí (Ullmann, homocoupling boronové kyseliny) byly zvoleny různě substituované reaktanty (arylhalogenidy a arylboronové kyseliny). U reaktantů byly voleny takové funkční skupiny, aby umožňovaly jejich přímou chemisorpci či fyzisorpci na povrch NP. Pro analýzu pomocí GC se ukázaly jako nejvhodnější reaktanty, u kterých nedocházelo k chemisorpci na povrch NP.
- (4) Použití bimetalických koloidů typu „alloy“ (AuPd) se pro SERS měření ukázalo jako ne příliš vhodné z důvodu velmi slabé plasmonové extinkce připravený NP a následně slabého SERS zesílení. Koloidy typu „core-shell“ (AgPd a AuPd), zejména s nejmenším pokrytím Pd, by na základě průběhu SPE pro sledování couplingových reakcí vhodné. Nicméně se ukázaly jako nevhodné z důvodu malých stupňů konverze při testování reakcí Schlenkovou technikou. Jako nejperspektivnější se jevil hybridní systém tvořený stříbrným koloidem, popřípadě zlatým koloidem, s přídavkem palladnaté sole (K_2PdCl_4). V takto vytvořeném katalytickém systému, který podle našich znalostí dosud publikován nebyl, bylo dosaženo velmi dobrého SERS zesílení Ramanova rozptylu adsorbovaných výchozích látek i předpokládaného produktu SMCR (pro systém AgNH + Pd^{2+}) při excitaci 532 nm. Zároveň bylo i dosaženo i velmi dobrých stupňů konverze.
- (5) Dále bylo zjištěno, že v případě měření MPBA na stříbrném koloidu při excitaci 532 nm dochází k deboronaci a vzniká TP s charakteristickým dubletem ~ 1000 a $\sim 1020\text{ cm}^{-1}$. Také bylo zjištěno, že v literatuře často dochází k dezinterpretaci zmíněného dubletu, kdy jsou tyto pásy přiřazovány vibracím boronové skupiny. Při měřeních s excitací 780 nm k tomuto efektu v

„makro“ uspořádání nedochází, objevuje se jen v konfokálním uspořádání a při měření pevných SERS substrátů (tato měření nebyla obsahem diplomové práce).

- (6) Při SERS měřeních se systémy, v nichž byly oba substráty (arylhalogenid i arylboronová kyselina) chemisorbované pomocí SH skupin na povrchu Ag NP, ukázaly jako méně vhodné, neboť reakce probíhala s minimálními stupni konverze a nebylo možné rovněž vyloučit značný podíl vedlejších reakcí (deboronace, Ullmannova reakce a homocoupling boronových kyselin). Rovněž využití bromderivátů se ukázalo méně vhodné oproti jodderivátům. Jako velmi perspektivní se jeví systémy, v nichž je jodderivát adsorbován na povrch Ag NP pomocí CN funkční skupiny a arylboronová kyselina přistupuje do reakce z roztoku (PBA), nebo je adsorbována méně pevně (MTPBA) oproti MPBA. V tomto složení reakčních směsí bylo dosaženo výrazně lepších stupňů konverze a rovněž i výrazně kratších reakčních časů. Jistou nevýhodou je, že část reaktantů reaguje již před přidáním katalyzátoru vedlejší, Ullmannovou reakcí. Nedomníváme si tak ale k deboronaci kyseliny na povrchu Ag NP.
- (7) Využití PEPPSI katalyzátoru v SERS systémech se jeví méně výhodné oproti využití Pd^{2+} iontů, které snadno vstupují do elektronové dvojvrstvy Ag NP a rovněž se účastní elektrochemické výměny Ag-Pd na povrchu Ag NP. Rozlišení zda se v našem případě jedná o heterogenní, plasmonem katalyzovanou reakci^{62,63}, nebo homogenní katalýzu pomocí Pd^{2+} iontů je námětem naší další práce. Vzhledem k našim pre-experimentům v Schlenkových baňkách a rovněž k faktu, že SCMR reakce probíhala s 90% výtěžkem i v Au NP + Pd^{2+} systému bez ozařování laserem, tedy v systému, kde neprobíhá elektrochemická výměna Au-Pd a neexistují tedy případná Pd^0 katalytická centra na povrchu NP, se domníváme, že reakce probíhá na Pd^{2+} iontech, které jsou součástí elektronové dvojvrstvy NP. Na povrchu NP tak dochází k výraznému zvýšení koncentrace jak reaktantů, tak katalyzátoru oproti roztoku.

Na co bychom se ještě rádi zaměřili:

V rámci této práce jsme se nevěnovali vlivu teploty na průběh SMCR při monitorování SERS spektroskopii. Do budoucna by nás zajímalo, zda by bylo možno ovlivnit poměr reakcí, které probíhají v roztoku a na povrchu NP. Jistý problém očekáváme v agregaci NP při vyšších teplotách. Plánujeme proto část experimentů provádět i na deponovaných nebo naprašovaných NP.

Dále by bylo vhodné otestovat reakce, ve kterých je na povrch NP kotvena nikoli přímo MPBA, ale její ester, například pinakol ester. Ochránění boronové skupiny formou převedení na ester by mělo zamezit tvorbě borátových klastrů při vyšším pH a zároveň by nemělo docházet k deboronaci v takové míře jako u samotné MPBA. Tyto chráněné deriváty boronových kyselin se využívají i při syntézách, jelikož mají vyšší stabilitu a nedochází k rychlému rozkladu boronové skupiny.

8 Literatura

- (1) Biffis, A.; Centomo, P.; Del Zotto, A.; Zecca, M. Pd Metal Catalysts for Cross-Couplings and Related Reactions in the 21st Century: A Critical Review. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (4), 2249–2295.
- (2) Kadu, B. S. Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reaction: Recent Advancements in Catalysis and Organic Synthesis. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11* (4), 1186–1221.
- (3) Langer, J.; de Aberasturi, D. J.; Aizpurua, J.; Alvarez-Puebla, R. A.; Augu  , B.; Baumberg, J. J.; Bazan, G. C.; Bell, S. E. J.; Boisen, A.; Brolo, A. G.; et al. Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering. *ACS Nano* **2020**, *14* (1), 28–117.
- (4) Johansson Seechurn, C. C. C.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (21), 5062–5085.
- (5) Balanta, A.; Godard, C.; Claver, C. Pd Nanoparticles for C-C Coupling Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (10), 4973–4985.
- (6) Hocek, M. Tvorba C-C a C-X Vazeb Cross-Coupling Reakcemi Katalyzovan  mi Komplexy P  echodn  ch Kov  . *Chem. List.* **2003**, *97* (12), 1145–1150.
- (7) Demel, J.;   ejka, J.;   t  pni  ka, P. Palladiové Nano  astice v Katal  ze Spojovac  ch Reakcí. *Chem. List.* **2009**, *103*, 145–153.
- (8) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kiso, Y.; Zembayashi, M.; Fujioka, A.; Kodama, S.; Nakajima, I.; Minato, A.; Kumada, M. Nickel-Phosphine Complex-Catalyzed Grignard Coupling. I. Cross-Coupling of Alkyl, Aryl, and Alkenyl Grignard Reagents with Aryl and Alkenyl Halides: General Scope and Limitations. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1976, pp 1958–1969.
- (9) King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E. I. Highly General Stereo-, Regio-, and Chemo-Selective Synthesis of Terminal and Internal Conjugated Enynes by the Pd-Catalysed Reaction of Alkynylzinc Reagents with Alkenyl Halides. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, No. 19, 683–684.
- (10) Stille, J. K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles. *Angew. Chemie* **1986**, *25*, 508–524.
- (11) Hiyama, T.; Hatanaka, Y. Cross-Coupling of Organosilanes with Organic Halides Mediated by Palladium Catalyst and Tris(Diethylamino)Sulfonium Difluorotrimethylsilicate. *Am. Chem. Soc.* **1988**, *53*, 918–920.
- (12) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. A CONVENIENT SYNTHESIS OF ACETYLENES : CATALYTIC SUBSTITUTIONS OF ACETYLENIC HYDROGEN WITH BROMOALLENES, IODOARENES, AND BROMOPYRIDINES. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467–4470.
- (13) Heck, R. F. Arylation, Methylation, and Carboxyalkylation of Olefins by Group VIII Metal Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (20), 5518–5526.
- (14) Guram, A. S.; Rennels, R. A.; Buchwald, S. L. A Simple Catalytic Method for the Conversion of Aryl Bromides to Arylamines. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1995**, *34* (12), 1348–1350.
- (15) Louie, J.; Hartwig, J. F. Palladium-Catalyzed Synthesis of Arylamines from Aryl Halides. Mechanistic Studies Lead to Coupling in the Absence of Tin Reagents. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (21), 3609–3612.

- (16) Miyaoura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. A NEW STEREOSPECIFIC CROSS-COUPPLING BY THE PALLADIUM-CATALYZED REACTION OF 1-ALKENYLBORANES WITH 1-ALKENYL OR 1-ALKYNYL HALIDES. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 36, 3437–3440.
- (17) Miyaoura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. Our Continuous Discovered. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20 (36), 3437–3440.
- (18) Demel, J.; Čejka, J.; Štěpnička, P. Palladiové Nanočástice v Katalýze Spojovacích Reakcí. *Chem. List.* **2009**, 103, 145–153
- (19) Herrmann, W. A. N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2002**, 41 (8), 1290–1309.
- (20) Schaper, L. A.; Hock, S. J.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. Synthesis and Application of Water-Soluble NHC Transition-Metal Complexes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, 52 (1), 270–289.
- (21) Trzeciak, A. M.; Augustyniak, A. W. The Role of Palladium Nanoparticles in Catalytic C–C Cross-Coupling Reactions. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 384, 1–20.
- (22) Li, Z.; Gelbaum, C.; Heaner, W. L.; Fisk, J.; Jaganathan, A.; Holden, B.; Pollet, P.; Liotta, C. L. Palladium-Catalyzed Suzuki Reactions in Water with No Added Ligand: Effects of Reaction Scale, Temperature, PH of Aqueous Phase, and Substrate Structure. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, 20 (8), 1489–1499.
- (23) Hooshmand, S. E.; Heidari, B.; Sedghi, R.; Varma, R. S. Recent Advances in the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction Using Efficient Catalysts in Eco-Friendly Media. *Green Chem.* **2019**, 21 (3), 381–405.
- (24) Sherwood, J.; Clark, J. H.; Fairlamb, I. J. S.; Slattery, J. M. Solvent Effects in Palladium Catalysed Cross-Coupling Reactions. *Green Chem.* **2019**, 21 (9), 2164–2213.
- (25) Ullmann, F.; Bielecki, J. Ueber Synthesen in Der Biphenylreihe. *Ber. Dtsch.Chem.Ges.* **1901**, 34, 2174–2185.
- (26) Chen, J. S.; Krogh-Jespersen, K.; Khinast, J. G. Base- and Ligand-Free Heterogeneously Catalyzed Homocoupling of Arylboronic Acids. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, 285 (1–2), 14–19.
- (27) Yopi, 2014. 済無No Title No Title. *J. Chem. Inf. Model.* **2018**, 53 (9), 1689–1699.
- (28) Zhang, G.; Li, Y.; Liu, J. Acid-Promoted Metal-Free Protodeboronation of Arylboronic Acids. *RSC Adv.* **2017**, 7 (56), 34959–34962.
- (29) Ahn, S. J.; Lee, C. Y.; Kim, N. K.; Cheon, C. H. Metal-Free Protodeboronation of Electron-Rich Arene Boronic Acids and Its Application to Ortho -Functionalization of Electron-Rich Arenes Using a Boronic Acid as a Blocking Group. *J. Org. Chem.* **2014**, 79 (16), 7277–7285.
- (30) Sarina, S.; Zhu, H.; Jaatinen, E.; Xiao, Q.; Liu, H.; Jia, J.; Chen, C.; Zhao, J. Enhancing Catalytic Performance of Palladium in Gold and Palladium Alloy Nanoparticles for Organic Synthesis Reactions through Visible Light Irradiation at Ambient Temperatures. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (15), 5793–5801.
- (31) Kashin, A. N.; Ganina, O. G.; Cheprakov, A. V.; Beletskaya, I. P. The Direct Non-Perturbing Leaching Test in the Phosphine-Free Suzuki-Miyaura Reaction Catalyzed by Palladium Nanoparticles. *ChemCatChem* **2015**, 7 (14), 2113–2121.
- (32) Fang, P. P.; Jutand, A.; Tian, Z. Q.; Amatore, C. Au-Pd Core-Shell Nanoparticles Catalyze Suzuki-Miyaura Reactions in Water through Pd Leaching. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, 50 (51), 12184–12188.

- (33) Pérez-Lorenzo, M. Palladium Nanoparticles as Efficient Catalysts for Suzuki Cross-Coupling Reactions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (2), 167–174.
- (34) Rai, R. K.; Tyagi, D.; Gupta, K.; Singh, S. K. Activated Nanostructured Bimetallic Catalysts for C–C Coupling Reactions: Recent Progress. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (10), 3341–3361.
- (35) Jia, C. J.; Schüth, F. Colloidal Metal Nanoparticles as a Component of Designed Catalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (7), 2457–2487.
- (36) Sytwu, K.; Vadai, M.; Dionne, J. A. Bimetallic Nanostructures: Combining Plasmonic and Catalytic Metals for Photocatalysis. *Adv. Phys. X* **2019**, *4* (1).
- (37) Bej, A.; Ghosh, K.; Sarkar, A.; Knight, D. W. Palladium Nanoparticles in the Catalysis of Coupling Reactions. *RSC Adv.* **2016**, *6* (14), 11446–11453.
- (38) Collins, G.; Schmidt, M.; Odwyer, C.; McGlacken, G.; Holmes, J. D. Enhanced Catalytic Activity of High-Index Faceted Palladium Nanoparticles in Suzuki-Miyaura Coupling Due to Efficient Leaching Mechanism. *ACS Catal.* **2014**, *4* (9), 3105–3111.
- (39) Zhao, Y.; Du, L.; Li, H.; Xie, W.; Chen, J. Is the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction in the Presence of Pd Nanoparticles Heterogeneously or Homogeneously Catalyzed? An Interfacial Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Study. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10* (6), 1286–1291.
- (40) Feng, H. S.; Dong, F.; Su, H. S.; Sartin, M. M.; Ren, B. In Situ Investigation of Hot-Electron-Induced Suzuki-Miyaura Reaction by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **2020**, *128* (17).
- (41) Verkaaik, M.; Grote, R.; Meulendijks, N.; Sastre, F.; Weckhuysen, B. M.; Buskens, P. Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Using Plasmonic Pd-Decorated Au Nanorods as Catalyst: A Study on the Contribution of Laser Illumination. *ChemCatChem* **2019**, *11* (19), 4974–4980.
- (42) Xiao, Q.; Sarina, S.; Jaatinen, E.; Jia, J.; Arnold, D. P.; Liu, H.; Zhu, H. Efficient Photocatalytic Suzuki Cross-Coupling Reactions on Au-Pd Alloy Nanoparticles under Visible Light Irradiation. *Green Chem.* **2014**, *16* (9), 4272–4285.
- (43) Sarhid, I.; Abdellah, I.; Martini, C.; Huc, V.; Dragoe, D.; Beaunier, P.; Lampre, I.; Remita, H. Plasmonic Catalysis for the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction Using Palladium Nanoflowers. *New J. Chem.* **2019**, *43* (11), 4349–4355.
- (44) Wang, F.; Li, C.; Chen, H.; Jiang, R.; Sun, L. D.; Li, Q.; Wang, J.; Yu, J. C.; Yan, C. H. Plasmonic Harvesting of Light Energy for Suzuki Coupling Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (15), 5588–5601.
- (45) Wen, M.; Takakura, S.; Fuku, K.; Mori, K.; Yamashita, H. Enhancement of Pd-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling Reaction Assisted by Localized Surface Plasmon Resonance of Au Nanorods. *Catal. Today* **2015**, *242* (PB), 381–385.
- (46) Niu, Z.; Peng, Q.; Zhuang, Z.; He, W.; Li, Y. Evidence of an Oxidative-Addition-Promoted Pd-Leaching Mechanism in the Suzuki Reaction by Using a Pd-Nanostructure Design. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18* (32), 9813–9817.
- (47) Trzeciak, A. M.; Augustyniak, A. W. The Role of Palladium Nanoparticles in Catalytic C–C Cross-Coupling Reactions. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *384*, 1–20.
- (48) Schmid, G. *Nanoparticles*, 1st ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, 2004.

- (49) Seregina, M. V.; Bronstein, L. M.; Platonova, O. A.; Chernyshov, D. M.; Valetsky, P. M.; Hartmann, J.; Wenz, E.; Antonietti, M. Preparation of Noble-Metal Colloids in Block Copolymer Micelles and Their Catalytic Properties in Hydrogenation. *Chem. Mater.* **1997**, *9* (4), 923–931.
- (50) Lee, A. F.; Baddeley, C. J.; Hardacre, C.; Ormerod, R. M.; Lambert, R. M.; Schmid, G.; West, H. Structural and Catalytic Properties of Novel Au/Pd Bimetallic Colloid Particles. EXAFS, XRD, and Acetylene Coupling. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (16), 6096–6102.
- (51) Schmid, G.; West, H.; Malm, J.O.; Bovin, J. O. . G. Catalytic Properties of Layered Gold-Palladium Colloids. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2* (1099).
- (52) Mizukoshi, Y.; Okitsu, K.; Maeda, Y.; Yamamoto, T. A.; Oshima, R.; Nagata, Y. Sonochemical Preparation of Bimetallic Nanoparticles of Gold/Palladium in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (36), 7033–7037.
- (53) Del Zotto, A.; Zuccaccia, D. Metallic Palladium, PdO, and Palladium Supported on Metal Oxides for the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction: A Unified View of the Process of Formation of the Catalytically Active Species in Solution. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (18), 3934–3951.
- (54) Phan, H. T.; Haes, A. J. What Does Nanoparticle Stability Mean? *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (27), 16495–16507.
- (55) Bhattacharjee, S. DLS and Zeta Potential - What They Are and What They Are Not? *J. Control. Release* **2016**, *235*, 337–351.
- (56) Bhattacharjee, S. DLS and Zeta Potential - What They Are and What They Are Not? *J. Control. Release* **2016**, *235*, 337–351.
- (57) Sytwu, K.; Vadai, M.; Dionne, J. A. Bimetallic Nanostructures: Combining Plasmonic and Catalytic Metals for Photocatalysis. *Adv. Phys. X* **2019**, *4* (1).
- (58) Burton, J. J.; Hyman, E.; Fedak, D. G. Surface Segregation in Alloys. *J. Catal.* **1975**, *37* (1), 106–113.
- (59) Gellé, A.; Jin, T.; De La Garza, L.; Price, G. D.; Besteiro, L. V.; Moores, A. Applications of Plasmon-Enhanced Nanocatalysis to Organic Transformations. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (2), 986–1041.
- (60) Mayer, K. M.; Hafner, J. H. Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (6), 3828–3857.
- (61) Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 267–297.
- (62) Seemala, B.; Therrien, A. J.; Lou, M.; Li, K.; Finzel, J. P.; Qi, J.; Nordlander, P.; Christopher, P. Plasmon-Mediated Catalytic O₂ Dissociation on Ag Nanostructures: Hot Electrons or Near Fields? *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (8), 1803–1809.
- (63) Manjavacas, A.; Liu, J. G.; Kulkarni, V.; Nordlander, P. Plasmon-Induced Hot Carriers in Metallic Nanoparticles. *ACS Nano* **2014**, *8* (8), 7630–7638.
- (64) Kazuma, E.; Kim, Y. Mechanistic Studies of Plasmon Chemistry on Metal Catalysts. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58* (15), 4800–4808.
- (65) Boerigter, C.; Aslam, U.; Linic, S. Mechanism of Charge Transfer from Plasmonic Nanostructures to Chemically Attached Materials. *ACS Nano* **2016**, *10* (6), 6108–6115.
- (66) Rossi, T. P.; Erhart, P.; Kuisma, M. Hot-Carrier Generation in Plasmonic Nanoparticles: The Importance of Atomic Structure. *ACS Nano* **2020**, *14* (8), 9963–9971.

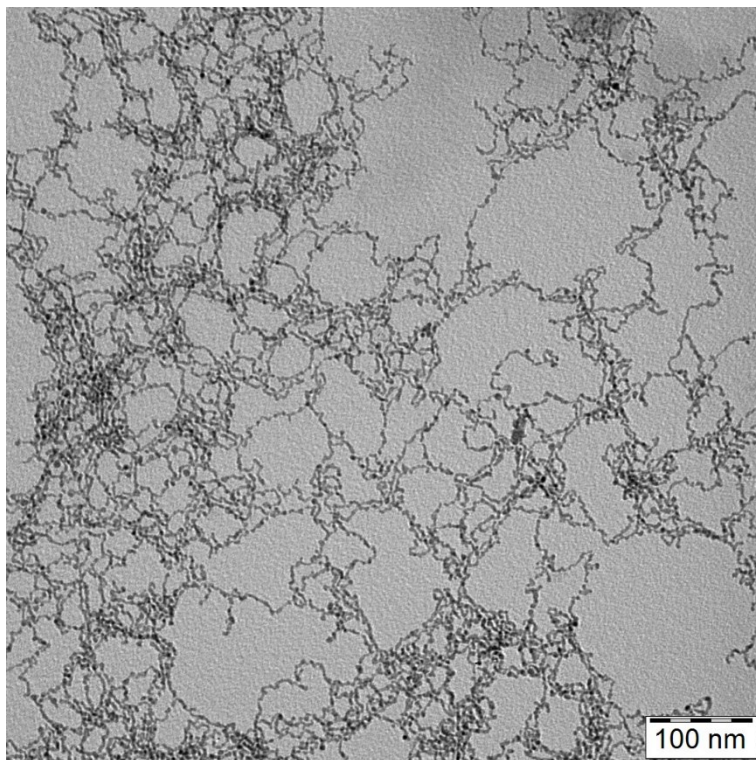
- (67) Brongersma, M. L.; Halas, N. J.; Nordlander, P. Plasmon-Induced Hot Carrier Science and Technology. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (1), 25–34.
- (68) Fleischmann, M.; Hendra, P.J.; McQuillan, A. J. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26* (2), 2–5.
- (69) Jeanmaire, D. L.; Duyne, R. P. V. A. N. Surface Raman Spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic Amines Adsorbed on the Anodized Silver Electrode. *J. Electroanal. Chem* **1977**, *84*, 1–20.
- (70) Albrecht, M.G.; Creighton, J. A. Anomalous Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode. *J. Am. Chem.Soc.* **1977**, *4009* (1), 5215–5217.
- (71) Aroca, R. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons, L., Ed.; Chichester, U.K., 2006.
- (72) Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd ed.; Academic press: London, U.K., 2003.
- (73) Hollas, J. M. *Modern Spectroscopy*, 4th ed.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, U.K., 2005; Vol. 82.
- (74) Kneipp, K.; Moskovits, Martin, K.; Harald. *Surface-Enhanced Raman Scattering. Physics and Applications*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2006.
- (75) Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2009.
- (76) Moskovits, M. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: A Brief Retrospective. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36* (6–7), 485–496.
- (77) YAO, H. SURFACE FUNCTIONALIZATION OF 1-D AND 2-D CARBON-BASED NANOMATERIALS AND THEIR APPLICATIONS, 2015.
- (78) Ozaki, K.; Nishiyama, F.; Takahiro, K. Color Changes in Ag Nanoparticle Aggregates Placed in Various Environments: Their Application to Air Monitoring. *Nanomaterials* **2021**, *11* (3), 1–14.
- (79) Muszynski, R.; Seger, B.; Kamat, P. V. Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (14), 5263–5266.
- (80) Saito, T.; Yamaji, T.; Hayamizu, K.; Yanagisawa, M.; Yamamoto, O. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS.
- (81) Vlčková, B.; Matějka, P.; Šimonová, J.; Čermáková, K.; Pančoška, P.; Baumruk, V. Surface-Enhanced Resonance Raman Spectra of Free Base 5,10,15,20-Tetrakis(4-Carboxyphenyl)Porphyrin and Its Silver Complex in Systems with Silver Colloid: Direct Adsorption in Comparison to Adsorption via Molecular Spacer. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (38), 9719–9729.
- (82) Srnova, I.; Gemperlova, J. Core-Shell (Ag) Au Bimetallic Nanoparticles : Analysis Of. *Analysis* **2000**, No. 30, 9928–9935.
- (83) Šloufová-Srnová, I.; Vlčková, B. Two-Dimensional Assembling of Au Nanoparticles Mediated by Tetrapyrrolylporphine Molecules. *Nano Lett.* **2002**, *2* (2), 121–125.
- (84) Leopold, N.; Lendl, B. A New Method for Fast Preparation of Highly Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Silver Colloids at Room Temperature by Reduction of Silver Nitrate with Hydroxylamine Hydrochloride. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (24), 5723–5727.

- (85) Vohlídal, J.; Julák, A.; Štulík, K. *Chemické a Analytické Tabulky*, 1st ed.; Grada Publishing, spol. s.r.o.: Praha, CZ, 1999.
- (86) Moskovits, M.; Srnová-loufová, I.; Vlková, B. Bimetallic Ag-Au Nanoparticles: Extracting Meaningful Optical Constants from the Surface-Plasmon Extinction Spectrum. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116* (23), 10435–10446.
- (87) Lima, C. F. R. A. C.; Rodrigues, A. S. M. C.; Silva, V. L. M.; Silva, A. M. S.; Santos, L. M. N. B. F. Role of the Base and Control of Selectivity in the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction. *ChemCatChem* **2014**, *6* (5), 1291–1302.
- (88) Ly, N. H.; Lam, A. T. N.; Dinh Bao, N.; Kwark, Y. J.; Joo, S. W. Glucose-Induced and Fructose-Induced Deboronation Reaction of 4-Mercaptophenylboronic Acid Assembled on Silver Investigated by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Surf. Interface Anal.* **2017**, *49* (6), 495–502.
- (89) Sun, F.; Galvan, D. D.; Jain, P.; Yu, Q. Multi-Functional, Thiophenol-Based Surface Chemistry for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (33), 4550–4561.
- (90) Wallace, G. Q.; Tabatabaei, M.; Zuin, M. S.; Workentin, M. S.; Lagugné-Labarthet, F. A Nanoaggregate-on-Mirror Platform for Molecular and Biomolecular Detection by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408* (2), 609–618.
- (91) Li, S.; Zhou, Q.; Chu, W.; Zhao, W.; Zheng, J. Surface-Enhanced Raman Scattering Behaviour of 4-Mercaptophenyl Boronic Acid on Assembled Silver Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (27), 17638–17645.
- (92) Peng, R.; Si, Y.; Deng, T.; Zheng, J.; Li, J.; Yang, R.; Tan, W. A Novel SERS Nanoprobe for the Ratiometric Imaging of Hydrogen Peroxide in Living Cells. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (55), 8553–8556.
- (93) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Contents*, 3rd ed.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, U.K., 2004.
- (94) Kim, M.; Itoh, K. SURFACE-ENHANCED RAMAN SCATTERING STUDY ON THE STRUCTURE OF 2,2'-BIPYRIDINE ADSORBED ON AN Ag ELECTRODE. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *188*, 137–151.
- (95) Moraes, B. R.; Campos, N. S.; Barra, A. C. C.; Izumi, C. M. S. Surface-Enhanced Raman Scattering of MEH-PPV on Gold and Silver Nanoparticles. *J. Spectrosc.* **2018**, *2018* (31), 8813–8816.
- (96) Lee, C. R.; Bae, S. J.; Gong, M. S.; Kim, K.; Joo, S. W. Surface-Enhanced Raman Scattering of 4,4'-Dicyanobiphenyl on Gold and Silver Nanoparticle Surfaces. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33* (6), 429–433.
- (97) Kwon, Y. J.; Son, D. H.; Ahn, S. J.; Kim, M. S.; Kim, K. Vibrational Spectroscopic Investigation of Benzoic Acid Adsorbed on Silver. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (34), 8481–8487.
- (98) Cai, S.; Rong, H.; Yu, X.; Liu, X.; Wang, D.; He, W.; Li, Y. Room Temperature Activation of Oxygen by Monodispersed Metal Nanoparticles: Oxidative Dehydrogenative Coupling of Anilines for Azobenzene Syntheses. *ACS Catal.* **2013**, *3* (4), 478–486.
- (99) Sun, L.; Wang, C.; Pan, Y.; Chen, T.; Lv, Z. Enhanced Trans-to-Cis Photoisomerization Quantum Yield of Azobenzene Spatially Confined in Silver Nanoparticle Aggregates. *J. Raman Spectrosc.* **2020**, *51* (5), 756–763.
- (100) Steele, D.; Lippincott, E. R. The Crystal and Solution Vibrational Spectra of Biphenyl. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 238–264.

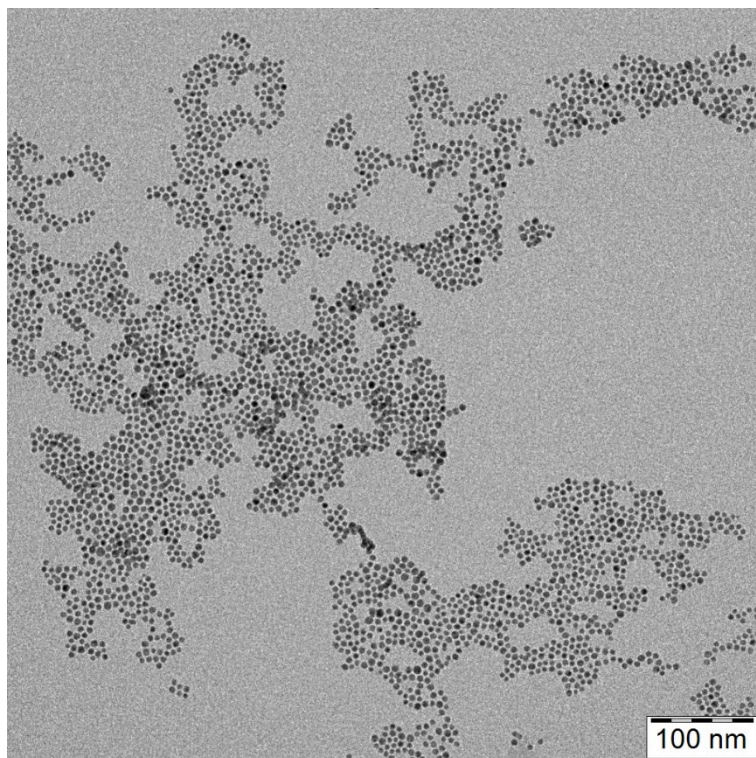
- (101) Katon, J. E.; Lippincott, E. R. The Vibrational Spectra and Geometrical Configuration of Biphenyl. *Spectrochim. Acta* **1959**, *15* (C), 627–650.
- (102) Moskovits, M.; Suh, J. S. Surface Geometry Change in 2-Naphthoic Acid Adsorbed on Silver. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92* (22), 6327–6329.
- (103) Benz, F.; Tserkezis, C.; Herrmann, L. O.; De Nijs, B.; Sanders, A.; Sigle, D. O.; Pukenas, L.; Evans, S. D.; Aizpurua, J.; Baumberg, J. J. Nanooptics of Molecular-Shunted Plasmonic Nanojunctions. *Nano Lett.* **2015**, *15* (1), 669–674.
- (104) El-Khoury, P. Z.; Hu, D.; Apkarian, V. A.; Hess, W. P. Raman Scattering at Plasmonic Junctions Shorted by Conductive Molecular Bridges. *Nano Lett.* **2013**, *13* (4), 1858–1861.
- (105) Joo, S. W.; Han, S. W.; Kim, K. Adsorption of 1,4-Benzenedithiol on Gold and Silver Surfaces: Surface-Enhanced Raman Scattering Study. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *240* (2), 391–399.
- (106) Ran Lee, Y.; Soo Kim, M.; Ho Kwon, C. Surface-Enhanced Raman Scattering and DFT Study of 4,4'-Biphenyldithiol on Silver Surface. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, *34* (2), 470–474.
- (107) Zong, Y.; Guo, Q.; Xu, M.; Yuan, Y.; Gu, R.; Yao, J. Plasmon-Induced Decarboxylation of Mercaptobenzoic Acid on Nanoparticle Film Monitored by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *RSC Adv.* **2014**, *4* (60), 31810–31816.
- (108) Šloufová, I.; Šlouf, M.; Vlčková, B.; Gajdošová, V.; Zedník, J.; Vohlídal, J. Controlled Tuning of the Size of Ag-Hydrosol Nanoparticles by Nonstabilized THF and Detection of Peroxides in THF. *Langmuir* **2019**, *35* (30), 9831–9840.
- (109) Su, H.; Wang, Y.; Yu, Z.; Liu, Y.; Zhang, X.; Wang, X.; Sui, H.; Sun, C.; Zhao, B. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Study on the Structure Changes of 4-Mercaptophenylboronic Acid under Different PH Conditions. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, *185*, 336–342.
- (110) Horák, M.; Papoušek, D. *Infračervená Spektra a Struktura Molekul*, 2nd ed.; Academia: Praha, 1976.
- (111) Rodgers, J. M.; Abaskharon, R. M.; Ding, B.; Chen, J.; Zhang, W.; Gai, F. Fermi Resonance as a Means to Determine the Hydrogen-Bonding Status of Two Infrared Probes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (24), 16144–16150.
- (112) Dou, Z.; Wang, Y.; Fang, W.; Sun, C.; Men, Z. Effect of Na⁺ on Fermi Resonance of CH₃CN. *J. Mol. Liq.* **2020**, *312*, 113392.

9 Přílohy

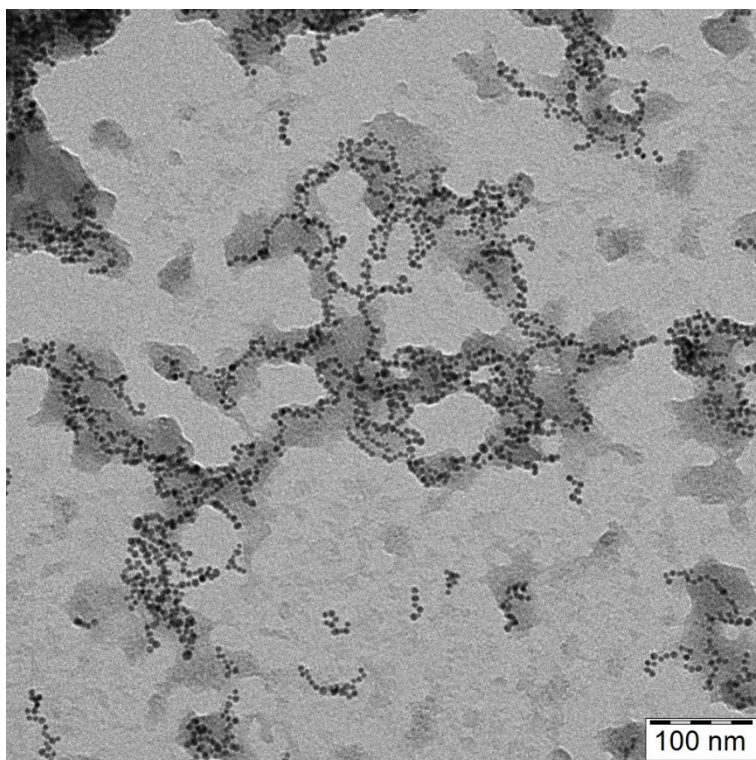
Příloha 1: TEM Pd NP se zvětšením 150kx



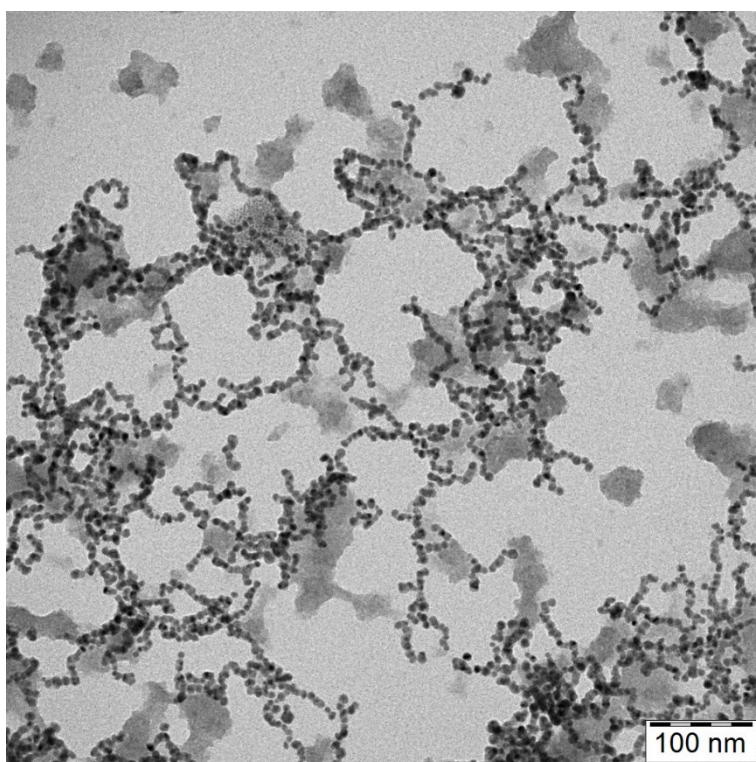
Příloha 2: TEM core-shell AuPd (0,5) se zvětšením 150kx



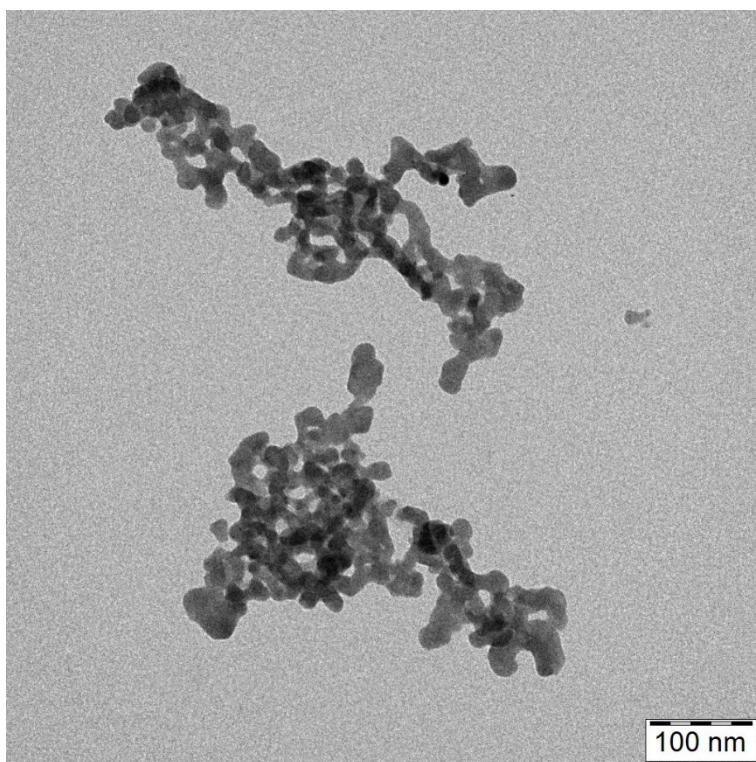
Příloha 3: TEM AuPd core-shell (3) se zvětšením 150kx



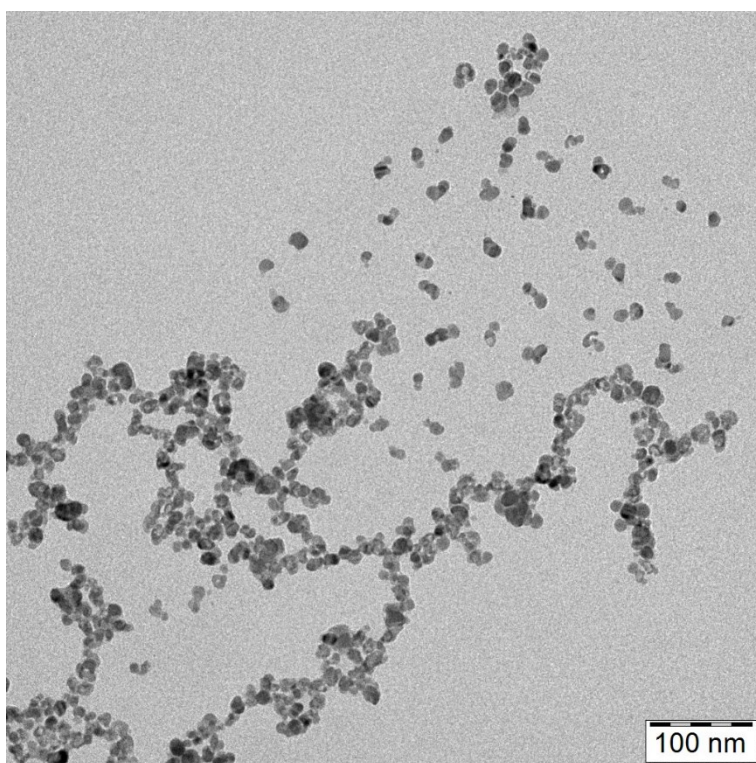
Příloha 4: TEM core-shell AuPd (14) se zvětšením 150 kx



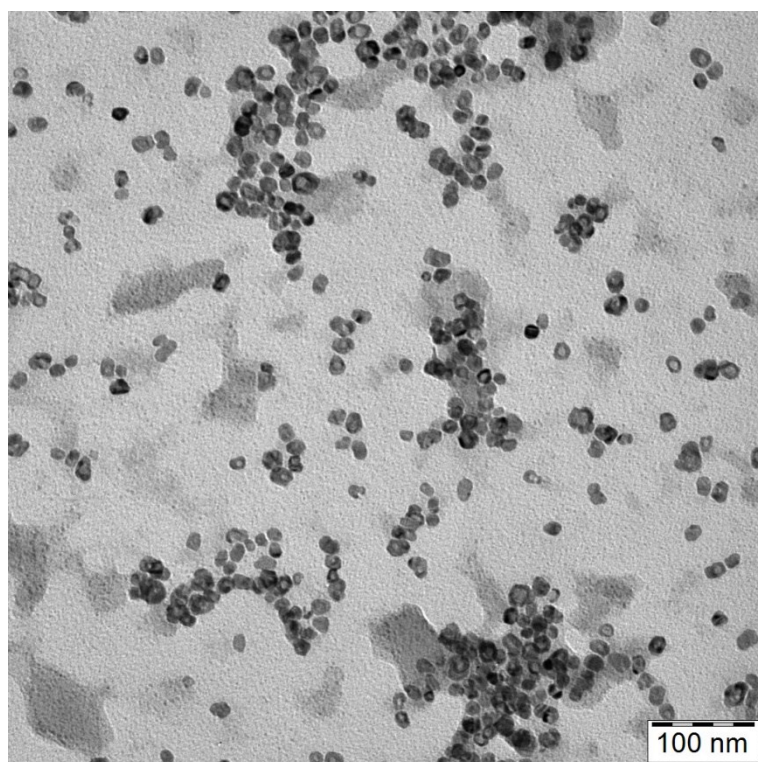
Příloha 5: TEM core-shell AgPd (0.5) se zvětšením 150kx



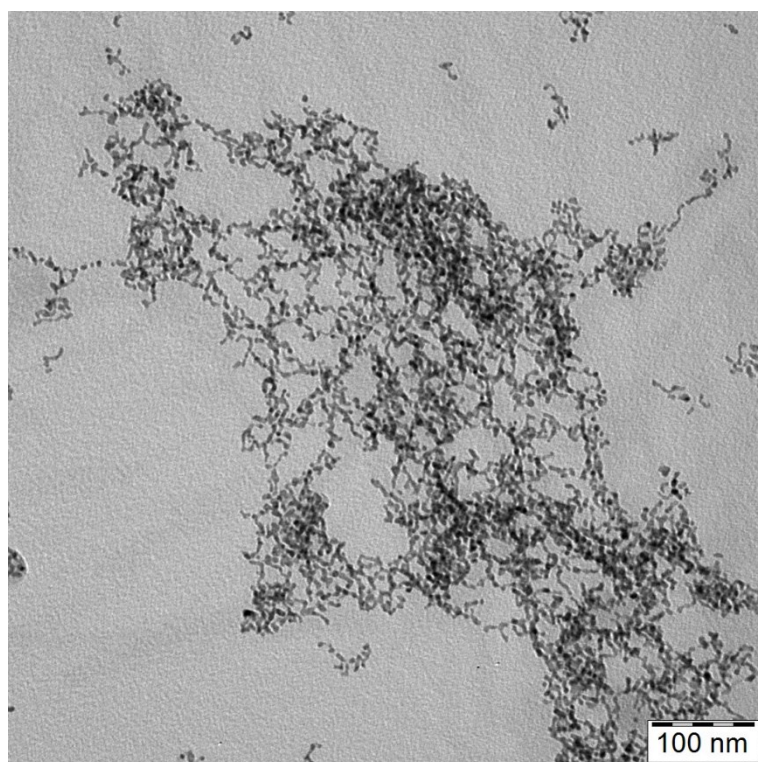
Příloha 6: TEM AgPd core-shell (2) se zvětšením 150kx



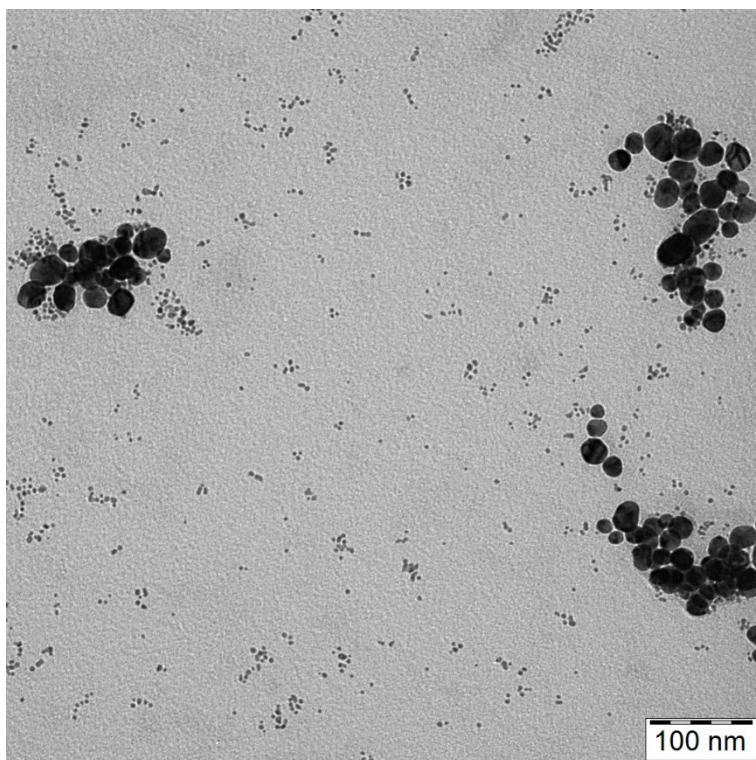
Příloha 7: TEM core-shell AgPd (7) se zvětšením 150kx



Příloha 8: TEM alloy AuPd 1:1 se zvětšením 150kx



Příloha 9: TEM alloy AuPd 2:1 se zvětšením 150kx



Příloha 10: TEM alloy AuPd 1:2 se zvětšením 150kx

